

# POLYPHENYLENE COMPOUND, ITS SYNTHETIC INTERMEDIATE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

Patent number: JP2002356449  
 Publication date: 2002-12-13  
 Inventor: SHIBANUMA TETSUAKI; TAMURA SHINICHIRO;  
 ICHIMURA MARI; TAKADA KAZUNORI; UENO KEIKO  
 Applicant: SONY CORP

Classification:  
 - international: C07C1/32; C07C13/72; C07C37/055; C07C39/15;  
 C07C41/30; C07C43/205; C07C303/28; C07C309/65;  
 C07F5/02; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22;  
 C07B61/00; C07C1/00; C07C13/00; C07C37/00;  
 C07C39/00; C07C41/00; C07C43/00; C07C303/00;  
 C07C309/00; C07F5/00; C09K11/06; H05B33/14;  
 H05B33/22; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00;  
 C09K11/06; C07C13/72; C07C1/32; C07C37/055;  
 C07C39/15; C07C41/30; C07C43/205; C07C303/28;  
 C07C309/65; C07F5/02; H05B33/14; H05B33/22

- european:  
 Application number: JP20010284504 20010919  
 Priority number(s): JP20010284504 20010919; JP20010089945 20010327

Report a data error here

## Abstract of JP2002356449

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an amorphous polyphenylene compound stably exhibiting pure blue luminescence, having a clear glass transition temperature, hardly crystallizing and applicable through vacuum deposition. **SOLUTION:** A polyphenylene compound expressed by the formula (1) (wherein, R<1> is a  $\geq 1$ C saturated or unsaturated hydrocarbon, a  $\geq 1$ C saturated or unsaturated oxyhydrocarbon, trifluoromethyl or an halogen; and n is an integer of  $\geq 1$  and  $\leq 5$ ). When the substituent is properly selected, the polyphenylene compound exhibits a clearer glass transition temperature than the conventional substance, and it has a thermal stability suitable for vacuum deposition. Further, the polyphenylene compound exhibits stable blue luminescence and has excellent usability as a luminescent material.

(43)公開日 平成14年12月13日(2002.12.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページト(参考)
C 0 7 C 13/72		C 0 7 C 13/72	3 K 0 0 7
1/32		1/32	4 H 0 0 6
37/055		37/055	4 H 0 3 9
39/15		39/15	4 H 0 4 8
41/30		41/30	

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-284504(P2001-284504)	(71)出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22)出願日	平成13年9月19日(2001.9.19)	(72)発明者	柴沼 徹朗 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ ー株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2001-89945(P2001-89945)	(72)発明者	田村 眞一郎 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ ー株式会社内
(32)優先日	平成13年3月27日(2001.3.27)	(74)代理人	100076059 弁理士 逢坂 宏
(33)優先権主張国	日本(JP)		

最終頁に続く

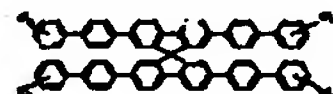
(54) 【発明の名称】 ポリフェニレン化合物、その合成中間体、及びこれらの製造方法

(57) 【要約】

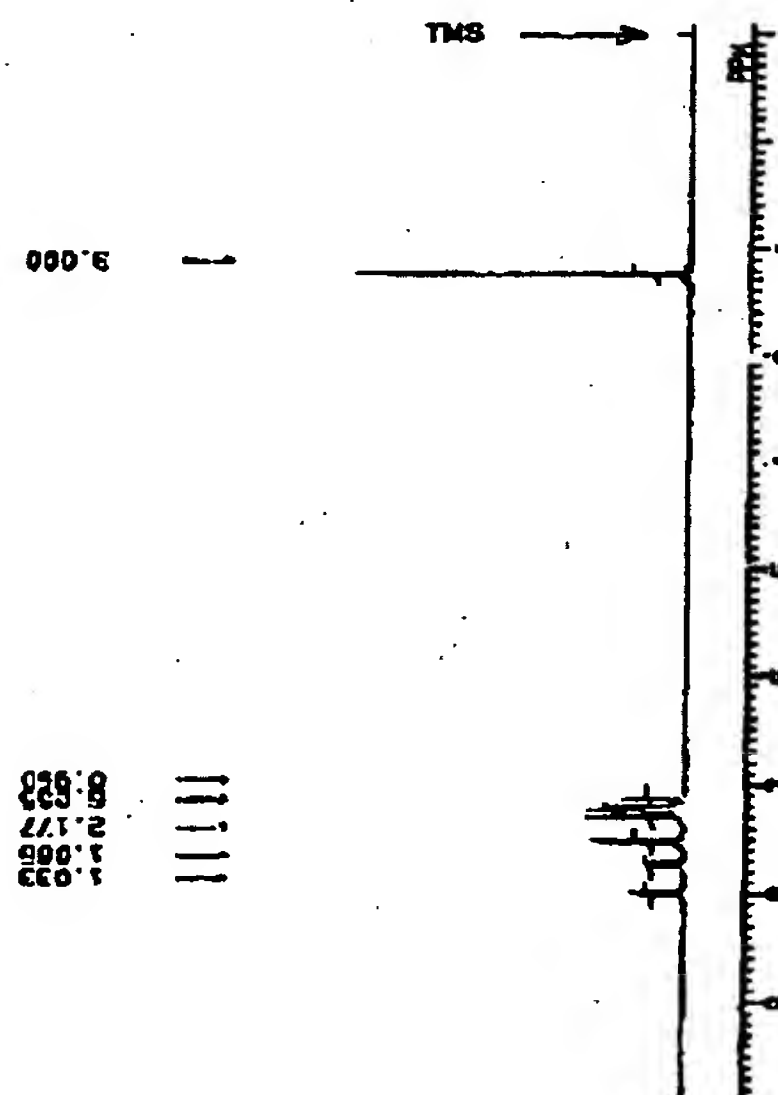
【課題】 純粋な青色発光を安定に呈し、明確なガラス転移温度を示して結晶化し難く、真空蒸着可能なアモルファス性のポリフェニレン化合物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式（１）で表されるポリフェニレン化合物。

【化3 1】一般式(1):



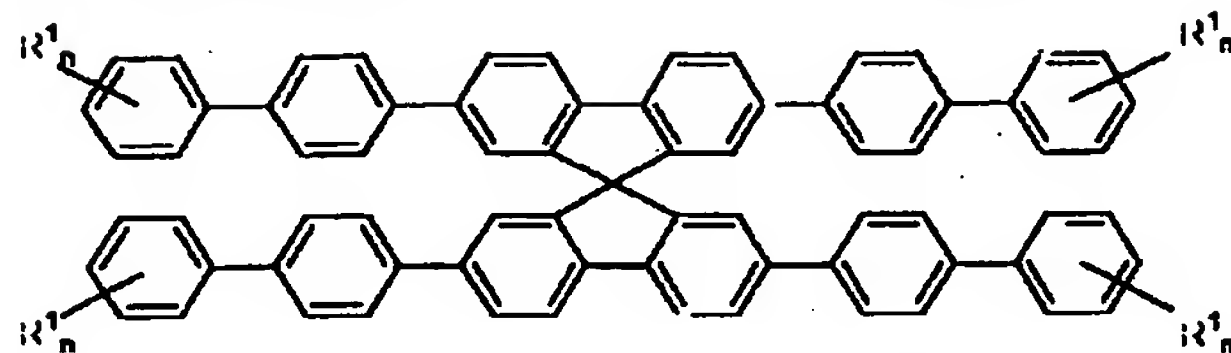
〔但し、前記一般式(1)において、 $R^1$ は炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、 $n$ は1以上、5以下の整数である。〕で表されるポリフェニレン化合物は、その置換基の選択により、従来の物質よりも、明瞭なガラス転移温度を示し、真空蒸着に好適な熱安定性を有している。また、このポリフェニレン化合物は、安定した青色発光を呈し、発光性材料としての利用価値に優れたものである。



ボロ, フェニル化合物 OVO, ユー スペクトル

【特許請求の範囲】

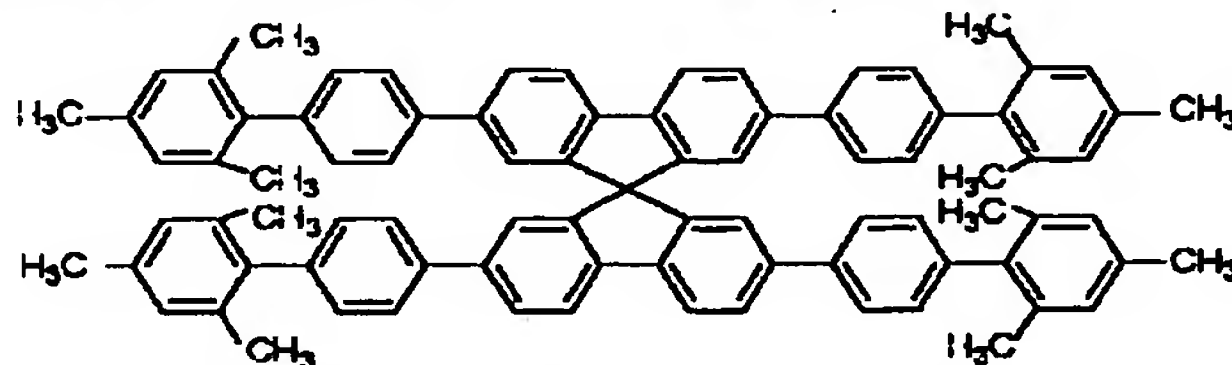
【請求項1】 下記一般式(1)で表されるポリフェニ



〔但し、前記一般式(1)において、R¹は炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、nは1以上、5以下の整数である。〕

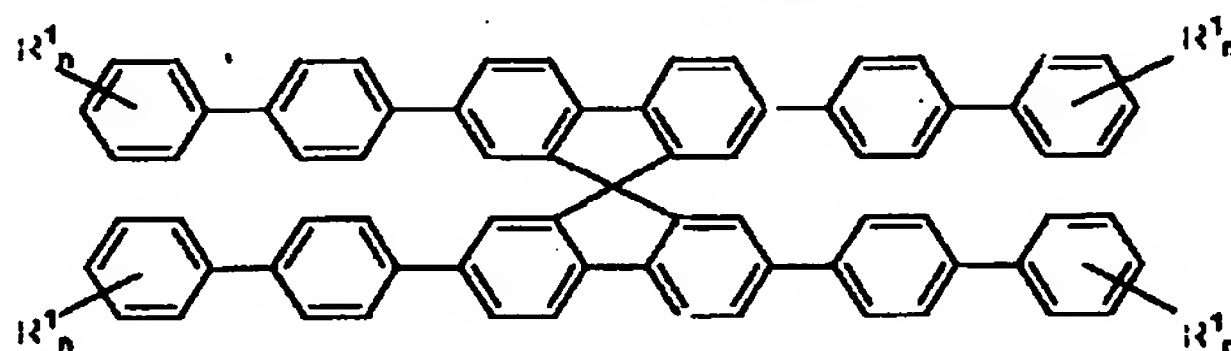
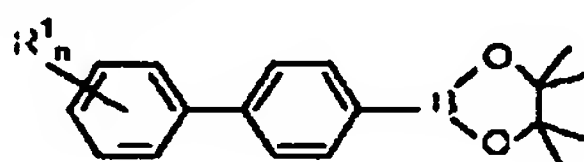
【請求項2】 R¹が炭素数1以上、6以下の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、nは1以上、5以下の整数である、請求項1に記載したポリフェニレン化合物。

【請求項3】 R¹がメチル基であり、nが1又は3で



【請求項4】 下記一般式(2)又は(3)で表されるボロン酸化合物と、下記構造式(3)で表わされるテトラブromo化合物とを遷移金属触媒の存在下でカップリング反応させ、これによって下記一般式(1)で表されるポリフェニレン化合物を得る、ポリフェニレン化合物の製造方法。

【化3】一般式(2)：



〔但し、前記一般式(1)、(2)及び(3)において、R¹は炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、nは1以上、5以下の整数である。〕

【請求項5】 前記反応(縮合反応)に用いるパラジウム触媒を下記構造式(4)の1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンパラジウム(II)二塩化物とし、鈴木カップリング反応に準じて前記反応を行う、請求項4に記載したポリフェニレン化合物の製造方法。

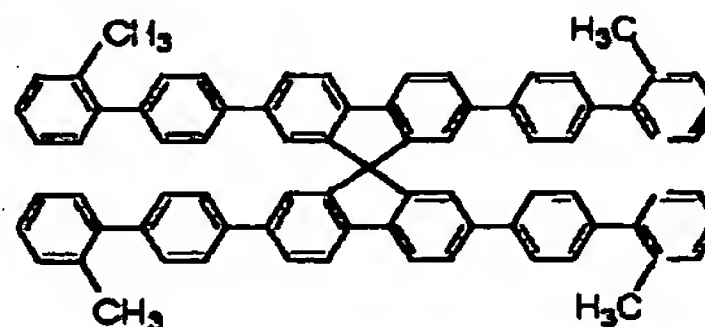
【化4】構造式(4)：Pd(dppf)Cl₂ただし、

レン化合物。

【化1】一般式(1)：

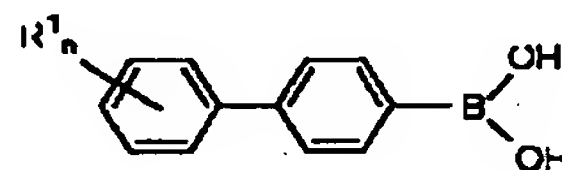
ある下記構造式(1)又は(2)で表される、請求項1に記載したポリフェニレン化合物。

【化2】構造式(1)：

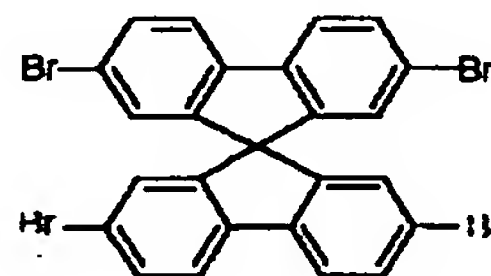


構造式(2)：

一般式(3)：

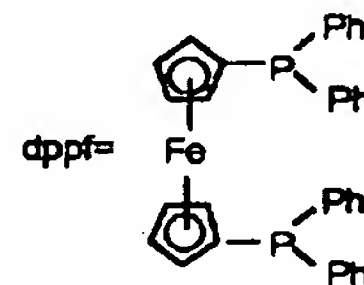


構造式(3)：



一般式(1)：

し、

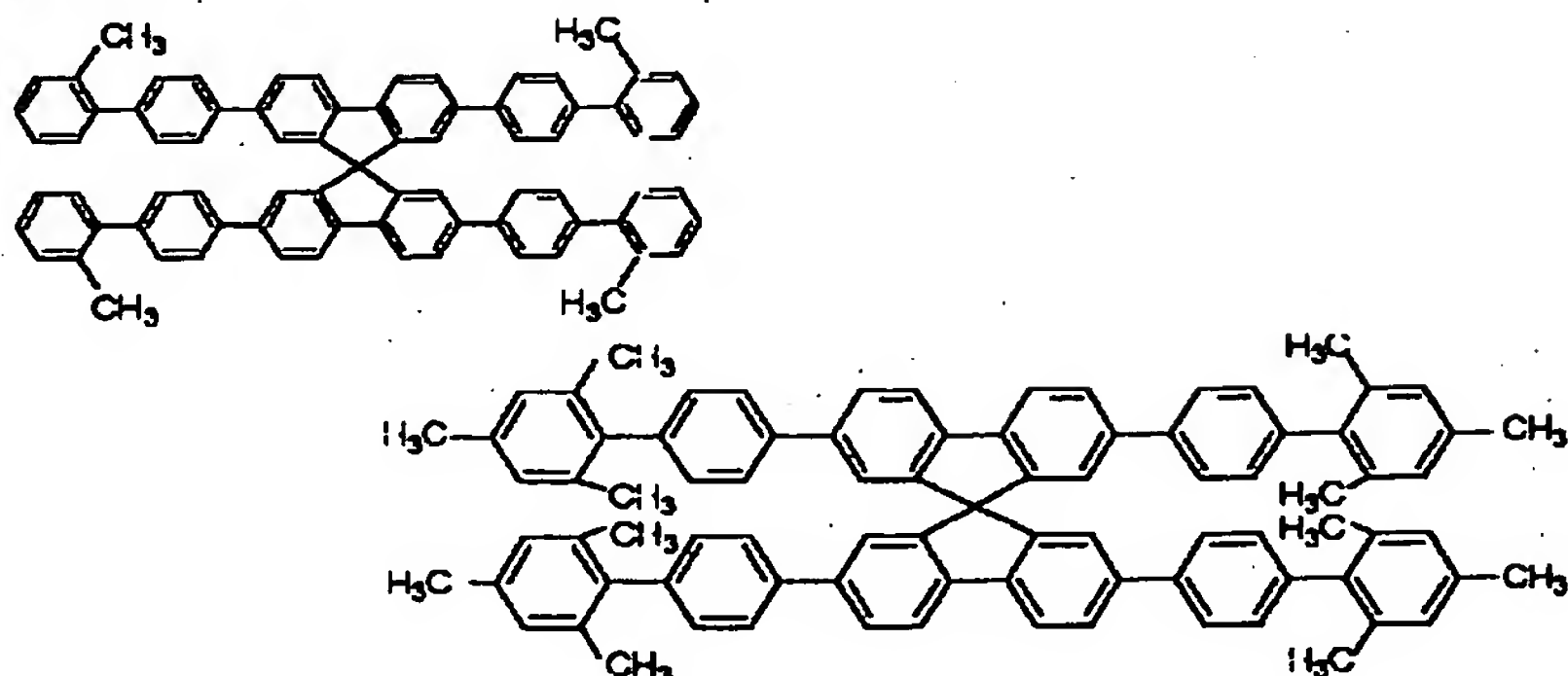


【請求項6】 R¹を炭素数1以上、6以下の飽和又は不飽和の炭化水素基とし、nを1以上、5以下の整数とする、請求項4に記載したポリフェニレン化合物の製造方法。

【請求項7】 R¹をメチル基とし、nを1又は3と

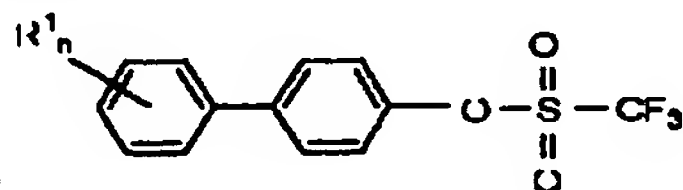
し、下記構造式(1)又は(2)のポリフェニレン化合物を得る、請求項4に記載したポリフェニレン化合物の製造方法。

【化5】構造式(1)：

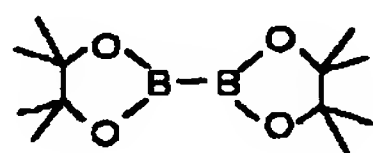


【請求項8】 下記一般式(4)で表されるトリフレート化合物と、下記構造式(5)で表されるビス(ピナコラト)ジボロンとを、下記構造式(4)の1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンパラジウム(II)二塩化物を触媒とし、酢酸カリウムの存在下にて加熱攪拌し、これによって下記一般式(2)で表わされるボロン酸化合物を得る、ボロン酸化合物の製造方法。

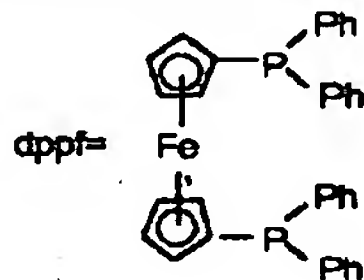
【化6】一般式(4)：



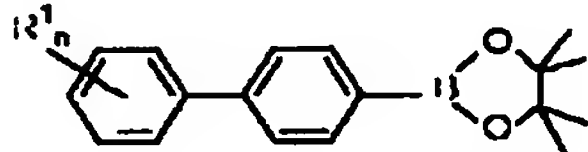
構造式(5)：



構造式(4)：Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>ただし、



一般式(2)：



【但し、前記一般式(4)及び(2)において、R<sup>1</sup>は炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、nは1以上、5以下の整数である。】

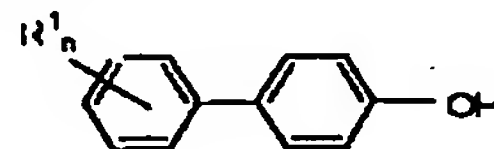
【請求項9】 R<sup>1</sup>を炭素数1以上、6以下の飽和又は不飽和の炭化水素基とし、nを1以上、5以下の整数とする、請求項8に記載したボロン酸化合物の製造方法。

【請求項10】 R<sup>1</sup>をメチル基とし、nを1又は3とする、請求項8に記載したボロン酸化合物の製造方法。

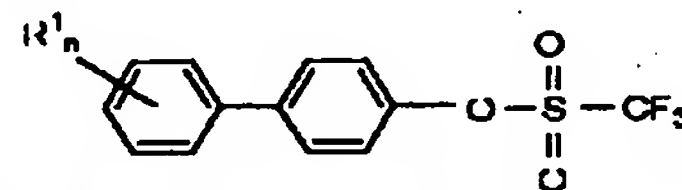
構造式(2)：

【請求項11】 下記一般式(5)で表されるフェノール化合物と、無水トリフルオロメチルスルホン酸とをピリジン中で攪拌することによって、下記一般式(4)のトリフレート化合物を得る、トリフレート化合物の製造方法。

【化7】一般式(5)：



一般式(4)：



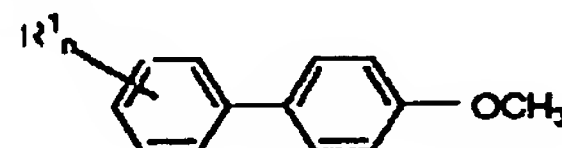
【但し、前記一般式(5)及び(4)において、R<sup>1</sup>は炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、nは1以上、5以下の整数である。】

【請求項12】 R<sup>1</sup>を炭素数1以上、6以下の飽和又は不飽和の炭化水素基とし、nを1以上、5以下の整数とする、請求項11に記載したトリフレート化合物の製造方法。

【請求項13】 R<sup>1</sup>をメチル基とし、nを1又は3とする、請求項11に記載したトリフレート化合物の製造方法。

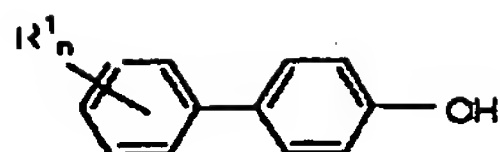
【請求項14】 下記一般式(6)で表されるメトキシ化合物を三臭化ホウ素により脱保護し、下記一般式(5)のフェノール化合物を得る、フェノール化合物の製造方法。

【化8】一般式(6)：



一般式(5)：





〔但し、前記一般式(6)及び(5)において、 $R^1$ は炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、 $n$ は1以上、5以下の整数である。〕

【請求項15】  $R^1$ を炭素数1以上、6以下の飽和又は不飽和の炭化水素基とし、 $n$ を1以上、5以下の整数とする、請求項14に記載したフェノール化合物の製造方法。

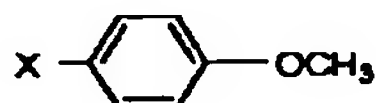
【請求項16】  $R^1$ をメチル基とし、 $n$ を1又は3とする、請求項14に記載したフェノール化合物の製造方法。

【請求項17】 下記一般式(7)で表されるフェニルハライドと、下記一般式(8)で表される4-ハロアニソールとを下記構造式(6)で表されるビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)触媒を用いてグリニャーカップリングさせ、これによって下記一般式(6)のメトキシ化合物を得る、メトキシ化合物の製造方法。

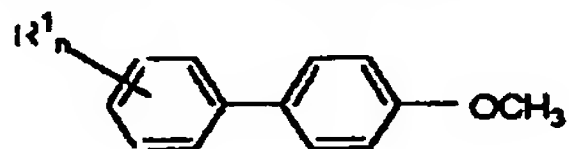
【化9】一般式(7)：



一般式(8)：



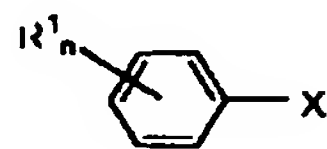
構造式(6)： $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ 一般式(6)：



〔但し、前記一般式(7)及び(6)において、 $R^1$ は炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、 $n$ は1以上、5以下の整数である。また、前記一般式(7)及び(8)において、 $X$ は塩素、臭素、ヨウ素のうちのいずれかの元素である。〕

【請求項18】 下記一般式(7)で表されるフェニルハライドと、下記一般式(9)で表される4-メトキシフェニルボロン酸とを下記構造式(7)で表されるテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム触媒を用いてカップリングさせ、これによって下記一般式(6)のメトキシ化合物を得る、メトキシ化合物の製造方法。

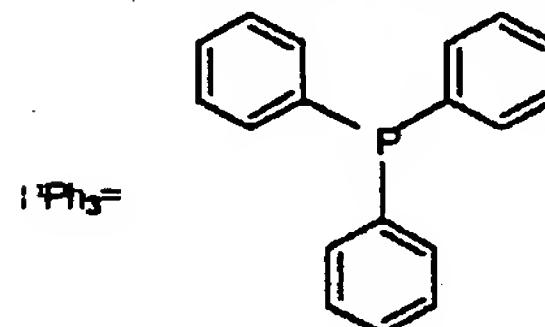
【化10】一般式(7)：



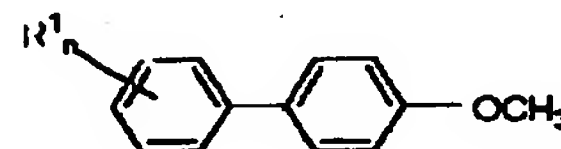
一般式(9)：



構造式(7)： $Pd(PPh_3)_4$ 但し、



一般式(6)：



〔但し、前記一般式(7)及び(6)において、 $R^1$ は炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、 $n$ は1以上、5以下の整数である。また、前記一般式(7)において、 $X$ は塩素、臭素、ヨウ素のうちのいずれかの元素である。〕

【請求項19】  $R^1$ が炭素数1以上、6以下の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、 $n$ は1以上、5以下の整数である、請求項17又は18に記載したメトキシ化合物の製造方法。

【請求項20】  $R^1$ がメチル基であり、 $n$ が1又は3である、請求項17又は18に記載したメトキシ化合物の製造方法。

【請求項21】 請求項4に記載した前記一般式(2)又は(3)のボロン酸化合物。

【請求項22】 請求項8に記載した一般式(4)のトリプレート化合物。

【請求項23】 請求項11に記載した一般式(5)のフェノール化合物。

【請求項24】 請求項14に記載した一般式(6)のメトキシ化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、有機電界発光素子の発光材料として有用なポリフェニレン化合物、その合成中間体、及びこれらの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、自発光であって、応答速度が高速であり、視野角依存性の無いフラットパネルディスプレイの1候補として、有機電界発光素子(EL素子)等が近時注目されており、その構成材料として、有機発光材料への関心が高まっている。有機発光材料の第一の利点は、分子設計によって、材料の光学的な性質をある程度コントロールできるところにあり、これによって赤、青、緑の3原色発光をすべて、それぞれの発光材料で作製したフルカラー有機発光素子の実現が可能である。

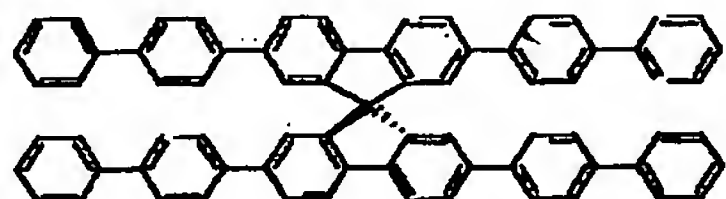
【0003】例えば、ポリフェニレン化合物は、有機発

光材料として知られており、そのなかでも、パラセキシフェニル誘導体は、青色発光領域の発光に好適な材料として用いられている。このセキシフェニル誘導体又はその類似化合物は、有機溶媒に対する低い溶解性と、それ自体の高い結晶性のために、有機EL材料としては必ずしも好適な化合物とはされなかった。しかしながら、セキシフェニルを用いた、F. Maghdeliらの発表 [Synthetic Metals(1997), 85, 1441-1442] を始め、ポリフェニレン化合物の使用価値が高められてきている。

【0004】特に、ヘキスト社から、セキシフェニルをスピロ4級炭素で結合させた下記構造式(8)のスピロ-6φは、高いガラス転移温度(Tg)を有し、スピンコート法により作成した有機EL素子中でも長時間結晶化することなく、青色発光を示すと報じられている(特開平7-278537号公報参照)。

【0005】

【化11】構造式(8)：



【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平7-278537号公報には、発光色度の記載は一切なく、また、該スピロ化合物を用いた有機電界発光素子のスペクトル(J. Salback(ヘキスト社)等、Synthetic M

etals(1997), 91, 209-215) は、純粋な青色とされている色度領域に到達しているとはいえない

【0007】しかも、さらにこの化合物系の利用価値を高めるためには、スピンコート法のみならず、真空蒸着法によって作成した素子中でも、長時間結晶化しないことが要求される。このためには、スピロ-6φの結晶化低下要求を満たし、かつ、低い温度で真空蒸着が可能な材料の開発が望まれる。

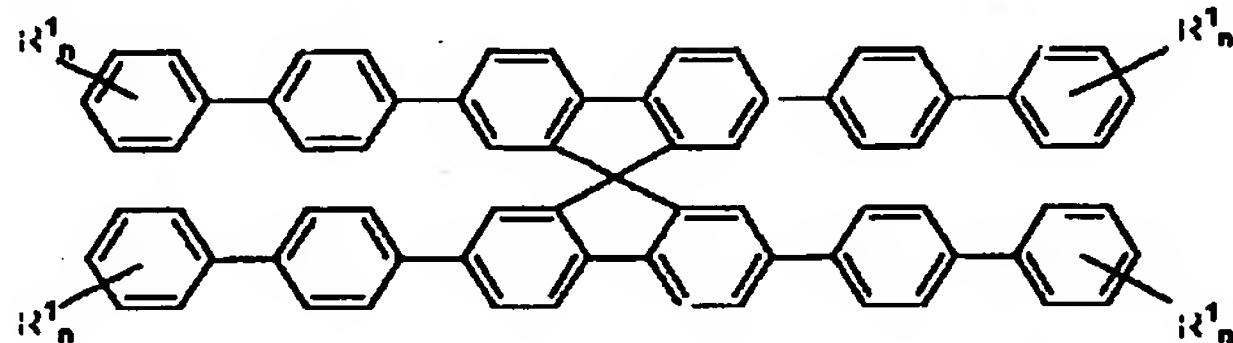
【0008】本発明者はまず、独自のプロファイルで、スピロ-6φの熱測定を行った。その結果、次の3点が測定結果として得られた。すなわち、(1) 明瞭なガラス転移温度は認められなかった(2) 結晶化点は347℃であった。(3) 融点は420℃であった、の3点である。そこで、この独自のプロファイルで、明瞭なガラス転移温度を示す材料化合物の探索が課題となった。

【0009】本発明の目的は、純粋な青色発光を安定に呈し、明確なガラス転移温度を示して結晶化し難く、真空蒸着可能なアモルファス性のポリフェニレン化合物と、この合成中間体、及びこれらの製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記一般式(1)で表されるポリフェニレン化合物に係るものである。

【化12】一般式(1)：



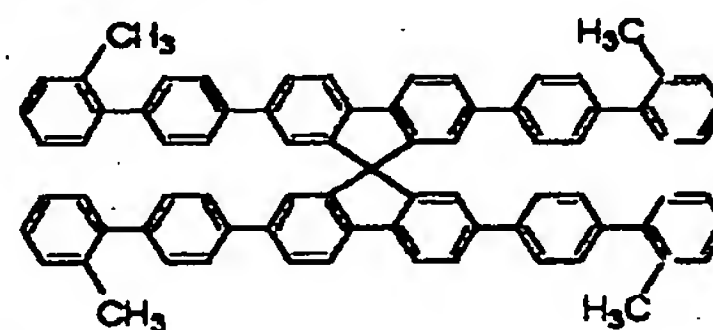
〔但し、前記一般式(1)において、R<sup>1</sup>は炭素数1以上(好ましくは6以下)の飽和又は不飽和のメチル基、エチル基、プロピル基等の炭化水素基、炭素数1以上の(好ましくは6以下)飽和又は不飽和のメトキシ基、エトキシ基、プロボキシ基等の炭化水素オキシ基、トリフルオロメチル基、又は塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子であり、nは1以上、5以下の整数である(以下、同様)。〕

【0011】本発明によれば、前記一般式(1)のポリフェニレン化合物は、その置換基の選択により、従来の物質よりも、明瞭なガラス転移温度を示し、真空蒸着に好適な熱安定性を有している。また、このポリフェニレン化合物は、安定した青色発光を呈し、発光材料として

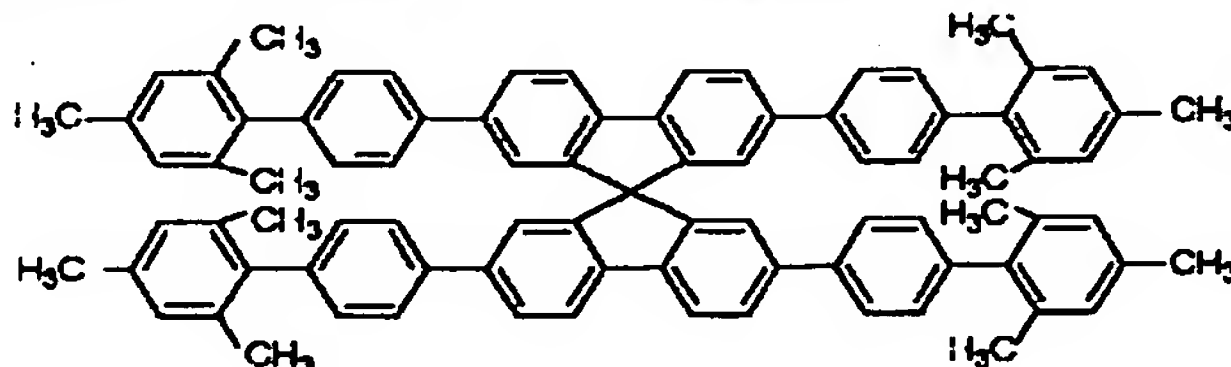
の利用価値に優れたものである。

【0012】ここで、上記のR<sup>1</sup>が炭素数1以上、6以下の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、nは1以上、5以下の整数であるのがよい。また、R<sup>1</sup>がメチル基であり、nが1又は3である下記構造式(1)又は(2)で表されるものがよい(以下、同様)。

【化13】構造式(1)：

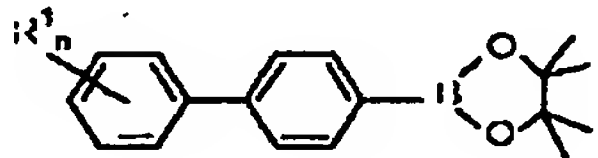


構造式(2)：

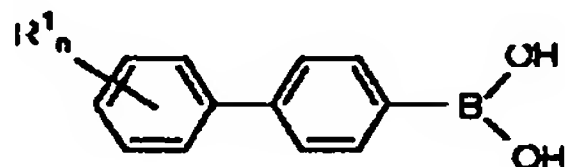


【0013】本発明のポリフェニレン化合物は、下記一般式(2)又は(3)で表されるボロン酸化合物と、下記構造式(3)で表わされるテトラプロモ化合物とを遷移金属触媒の存在下でカップリング反応させることによって得ることが望ましい。

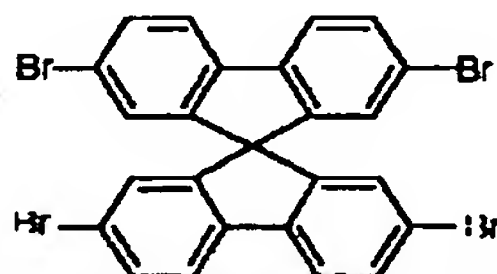
【化14】一般式(2)：



一般式(3)：

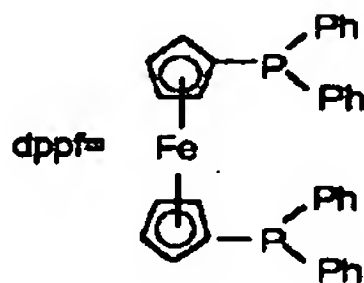


構造式(3)：



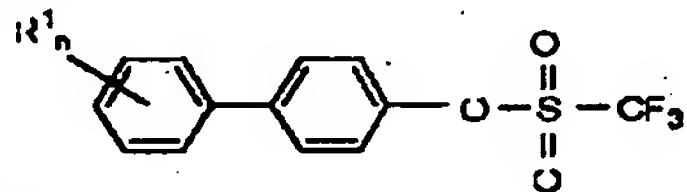
【0014】この反応(縮合反応)に用いるパラジウム触媒を下記構造式(4)の1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンパラジウム(II)二塩化物とし、鈴木カップリング反応に準じて前記反応を行うのがよい。

【化15】構造式(4)： $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ ただし、

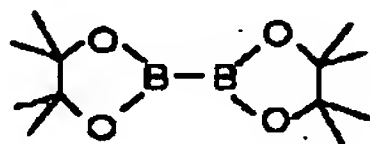


【0015】また、下記一般式(4)で表されるトリフレート化合物と、下記構造式(5)で表されるビス(ピナコラト)ジボロンとを、下記構造式(4)の1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンパラジウム(II)二塩化物を触媒とし、酢酸カリウムの存在下にて加熱撹拌し、これによって前記一般式(2)で表わされる、前記一般式(1)の合成中間体としてのボロン酸化合物を得るのがよい。

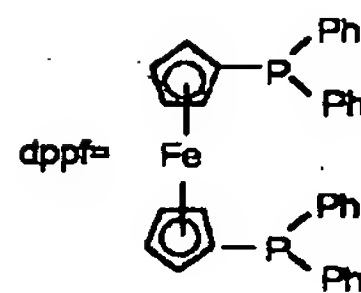
【化16】一般式(4)：



構造式(5)：

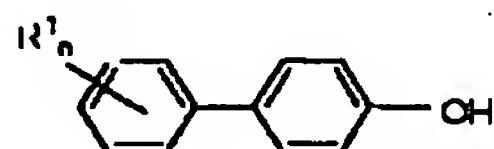


構造式(4)： $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ ただし、



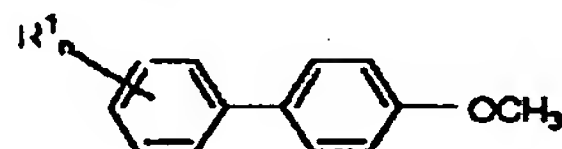
【0016】また、下記一般式(5)で表されるフェノール化合物と、無水トリフルオロメチルスルホン酸とをピリジン中で撹拌することによって、前記一般式(4)のトリフレート化合物を前記一般式(1)のポリフェニレン化合物の合成中間体として製造するのがよい。

【化17】一般式(5)：



【0017】また、下記一般式(6)で表されるメトキシ化合物を三臭化ホウ素により脱保護し、前記一般式(5)のフェノール化合物を前記一般式(1)のポリフェニレン化合物の合成中間体として製造するのがよい。

【化18】一般式(6)：



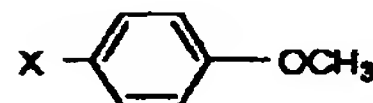
【0018】また、下記一般式(7)で表されるフェニルハライドと、下記一般式(8)で表される4-ハロアニソールとを下記構造式(6)で表されるビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)触媒を用いてグリニアカップリングさせ、これによって前記一般式(6)のメトキシ化合物を前記一般式(1)のポリフェニレン化合物の合成中間体として製造するのがよい。

【0019】

【化19】一般式(7)：



一般式(8)：

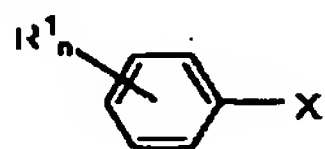


構造式(6)： $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 〔但し、前記一般式(7)及び(6)において、 $\text{R}^1$ は炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、 $n$ は1以上、5以下の整数である。また、前記一般式(7)において、 $\text{X}$ は塩素、臭素、ヨウ素のうちのいずれかの元素である(以下、同様)。〕

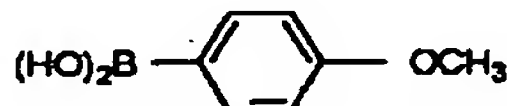
【0020】このメトキシ化合物は、次の方法によっても合成可能である。即ち、下記一般式(7)で表されるフェニルハライドと、下記一般式(9)で表される4-メトキシフェニルボロン酸とを下記構造式(7)で表されるテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム

触媒を用いて鈴木カップリングさせ、これによって下記一般式(6)のメトキシ化合物を得る。

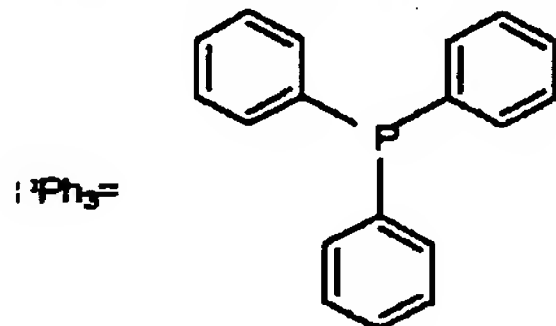
【化20】一般式(7)：



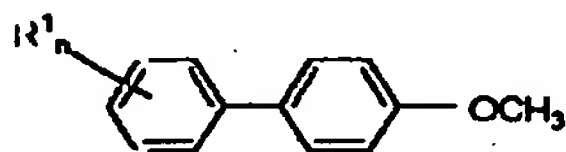
一般式(9)：



構造式(7)：Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>但し、

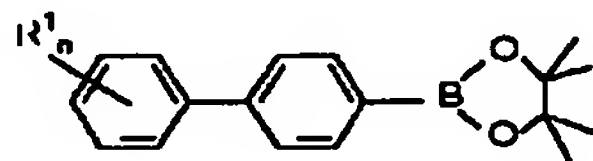
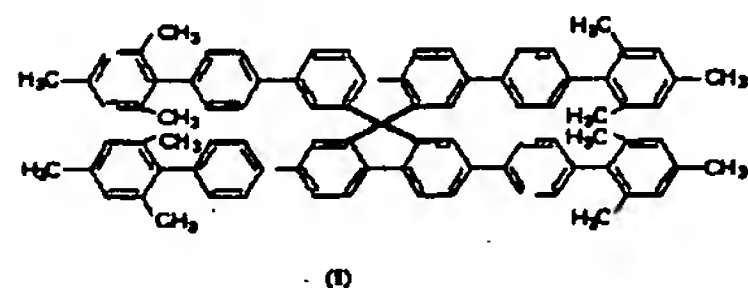
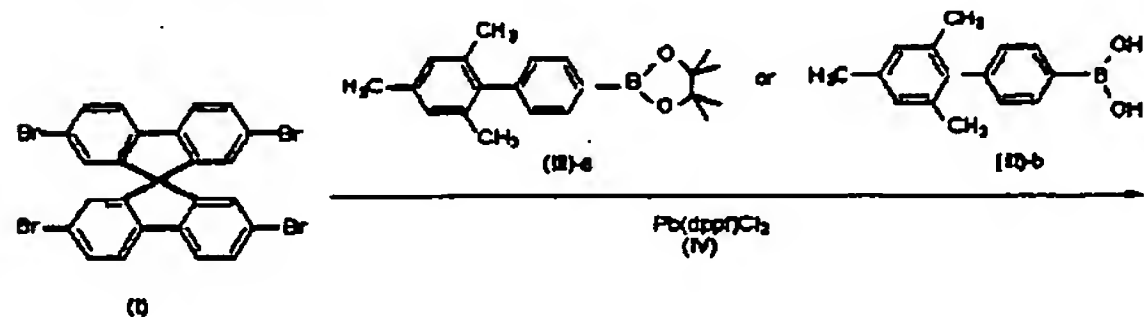


一般式(6)：



【0021】本発明の製造方法を前記構造式(2)のポリフェニレン化合物について、そのスキームで表すと、次のようになる。但し、ベンゼン環にメチル基が1つ置換された前記構造式(1)の場合も同様である。

【化21】反応スキーム1：



【0022】この反応はパラジウム触媒存在の下で、式(III)-a又は(III)-bの化合物と式(I)のプロモ体を塩基性の水溶液及び極性溶媒の混合溶媒中で還流する鈴木カップリングの変法により、プロモ体の臭素置換位置に式(III)のビフェニル骨格が導入されるものである。

【0023】パラジウム触媒としては、最も良く知られるテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を用いることもできるが、反応性は式(IV)の1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンパラジウム(II)二塩化物の方が高く、選択的である。

【0024】塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムが考えられるが、弱塩基である方が望ましい。

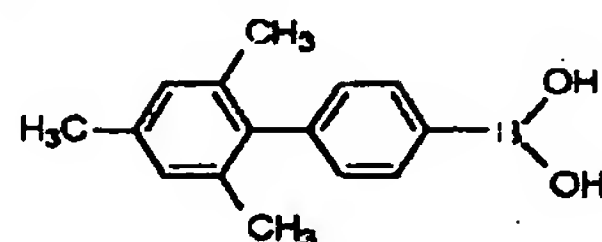
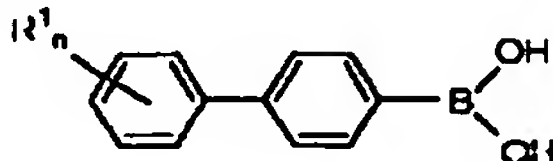
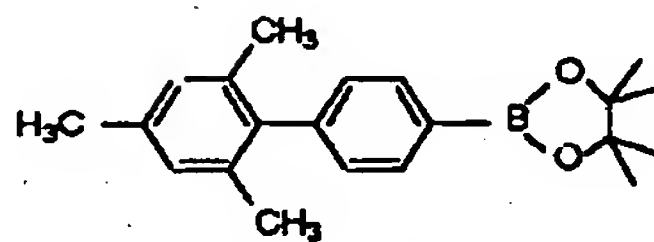
【0025】極性有機溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、アセトニトリル、アルコール類等が考えられる。

【0026】この反応は、室温～150℃程度で進行し、副生成物の生成が抑制されるので、クロマトグラフィーによる目的物の精製が容易であることに加え、式(II)の本発明の化合物は結晶性が高いため、再結晶により純度を向上させることができる。再結晶の方法については、特に問わないが、クロロホルムに溶解し、ヘキサンを添加する方法、あるいはテトラヒドロフランに溶解し、トルエンを添加し、減圧留去にてテトラヒドロフランを除去する方法をとることもできる。

【0027】本発明はまた、本発明の化合物の合成中間体として好適な種々の化合物も提供するものである。

【0028】即ち、一般式(1)で表されるポリフェニレン化合物の合成中間体として、下記の一般式(2)、(3)、(4)、(5)又は(6)で表される合成中間体である。

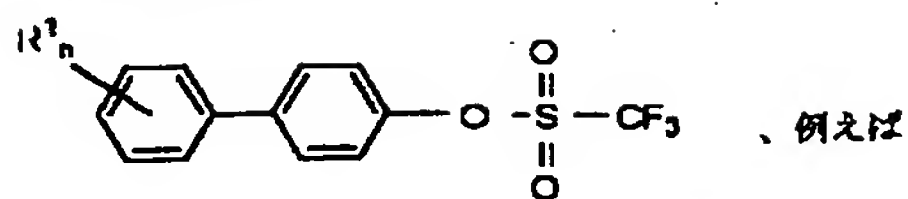
【化22】一般式(2)：



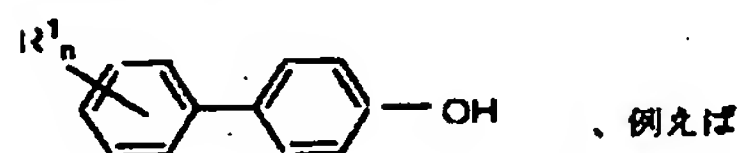
一般式(3)：



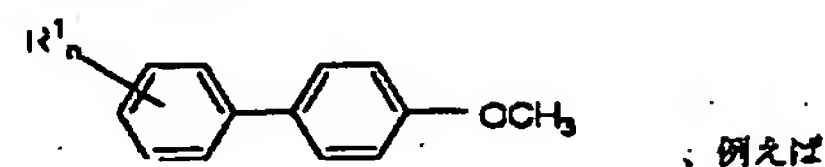
一般式(4):



一般式(5):



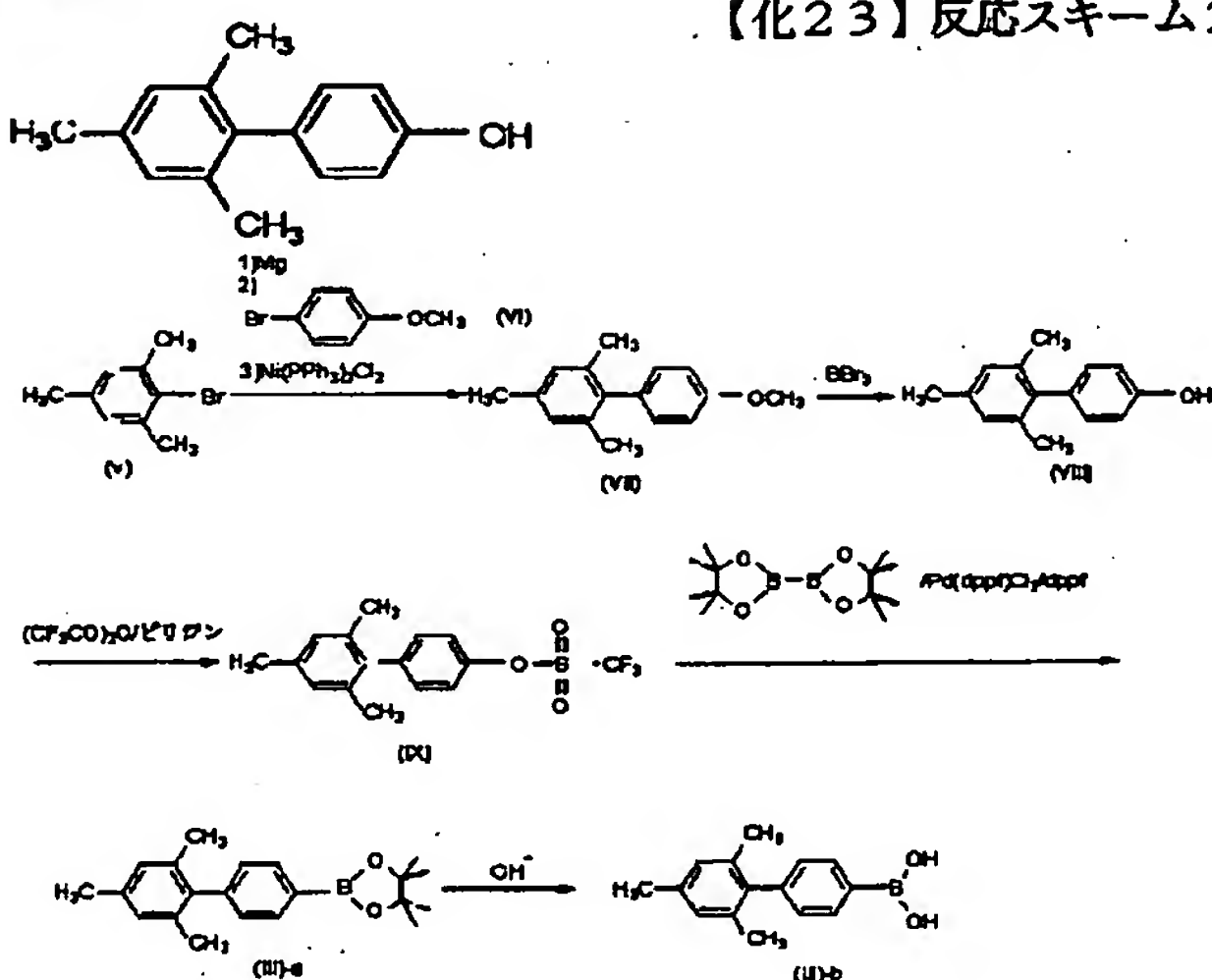
一般式(6):



【0029】本発明の合成中間体は、容易に入手できる市販の試薬から次のようにして導くことができる。

【0030】

【化23】反応スキーム2:



【0031】まず、式(V)の2,4,6-トリメチルフェニルブロミドとグリニア用マグネシウムをテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどの溶媒に溶解し、還流しつつ、激しく攪拌してグリニア試薬とし、上澄の可溶成分を式(VI)の4-ブロモアニソール溶液に添加し、続いてビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)触媒を添加して室温にて数時間攪拌して、式(VII)のメトキシ化合物を得る。この反応では、副生成物としてそれぞれのハライドのホモカップリング化合物が考えられる。ホモカップリングを最小限に抑えるために、2,4,6-トリメチルフェニルブロミドのグリニア化が完全に進行してから4-ブロモアニソールとビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)を添加することが望ましい。副生成物の生成を抑えることにより、目的物のカラムクロマトグラフィーによる精製が容易となる。

【0032】式(VII)のメトキシ化合物を無水クロロホルム、ジクロロメタン等の溶媒に溶解し、低温(-30℃~5℃)において三臭化ホウ素をゆっくりと滴下し、更に室温で1時間~12時間攪拌することにより、式(VIII)のフェノール化合物を得る。

【0033】低温(-30℃~5℃)にて、ピリジン中で無水トリフルオロメチルスルホン酸をゆっくりと滴下

し、式(VIII)のフェノール化合物を式(IX)のトリフレート化合物に変換する。反応時間は1時間~10時間としてよい。

【0034】式(IX)のトリフレート化合物をビス(ピナコラト)ジボロン、酢酸カリウム、及び1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンとともにジオキサン等の非極性溶剤に溶解し、不活性ガス雰囲気下にて85℃~110℃にて加熱攪拌しつつ、1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンパラジウム(II)二塩化合物を添加してそのまま2時間~6時間攪拌することにより、式(III)-aのボロン酸エステルを得、またこの加水分解によって式(III)-bを得ることができる。

【0035】図16~図19は、本発明に基づくポリフェニレン化合物を有機発光材料として用いる有機電界発光素子(EL素子)の例をそれぞれ示すものである。

【0036】図16は陰極3を発光光20が透過する透過型有機電界発光素子Aであって、発光光20は保護層4の側からも観測できる。図17は陰極3での反射光も発光光20として得る反射型有機電界発光素子Bを示す。

【0037】図中、1は有機電界発光素子を形成するための基板であり、ガラス、プラスチック及び他の適宜の材料を用いることができる。また、有機電界発光素子を

他の表示素子と組み合わせて用いる場合には、基板を共有することもでき、例えばアクティブマトリックス駆動する場合には、TFT (Thin Film Transistors: 薄膜トランジスタ) を基板として用いることも可能である。2は透明電極(陽極)であり、例えば、上記透過型有機電界発光素子Aでは透明電極ITO (Indium tin oxide)、IZO (Indium zinc oxide)、 $\text{SnO}_2$ 等を使用でき、また反射型有機電界発光素子BではCr、Fe、Co、Ni、Cu、Ta、W、Pt、Mo、Au及びこれらの合金等を使用できる。

【0038】また、5は有機発光層であり、本発明に基づくポリフェニレン化合物を発光材料として含有している。この発光層について、有機電界発光20を得る層構成としては、従来公知の種々の構成を用いることができる。後述するように、例えば、正孔輸送層と電子輸送層のいずれかを構成する材料が発光性を有する場合、これらの薄膜を積層した構造を使用できる。更に電荷輸送性能を上げるために、正孔輸送層と電子輸送層のいずれか若しくは両方が、複数種の材料の薄膜を積層した構造、または、複数種の材料を混合した組成からなる薄膜を使用するのを妨げない。また、発光性能を上げるために、少なくとも1種以上の蛍光性の材料を用いて、この薄膜を正孔輸送層と電子輸送層の間に挟持した構造、更に少なくとも1種以上の蛍光性の材料を正孔輸送層若しくは電子輸送層、またはこれらの両方に含ませた構造を使用してもよい。これらの場合には、発光効率を改善するために、正孔または電子の輸送を制御するための薄膜をその層構成に含ませることも可能である。

【0039】本発明に基づくポリフェニレン化合物は、電子輸送性能と正孔輸送性能の両方を持つため、素子構成中、電子輸送層を兼ねた発光層としても、或いは正孔輸送層と兼ねた発光層としても用いることが可能である。また、本発明に基づくポリフェニレン化合物を発光層として、電子輸送層と正孔輸送層とで挟み込んだ構成とすることも可能である。

【0040】なお、図16及び図17中、3は陰極であり、電極材料としては、Li、Mg、Ca等の活性な金属とAg、Al、In等の金属との合金、LiF、 $\text{LiO}_2$ 、或いはこれらを積層した構造を使用できる。透過型の有機電界発光素子においては、陰極の厚さを調節することにより、用途に合った光透過率を得ることができる。一方、反射型の有機電界発光素子においては、陰極の厚さを薄くして高い透過率を保持し、なおかつ陽極を反射率の高い材料で構成することによって、有機電界発光を陰極側に取り出すことができる。また、図中の4は封止・保護層であり、有機電界発光素子全体を覆う構造とすることにより、その効果が上がる。気密性が保たれれば、適宜の材料を使用することができる。また、8は電流注入用の駆動電源である。

【0041】本発明に基づくポリフェニレン化合物が適

用される有機電界発光素子において、有機層が、正孔輸送層と電子輸送層とが積層された有機積層構造(シングルヘテロ構造)を有しており、正孔輸送層又は電子輸送層の形成材料として、本発明に基づくポリフェニレン化合物が用いられてよい。或いは、有機層が、正孔輸送層と発光層と電子輸送層とが順次積層された有機積層構造(ダブルヘテロ構造)を有しており、前記発光層の形成材料として、本発明に基づくポリフェニレン化合物が用いられてよい。

【0042】このような有機積層構造を有する有機電界発光素子の例を示すと、図18は、透過性の基板1上に、透光性の陽極2と、正孔輸送層6と電子輸送層7とからなる有機層5aと、陰極3とが順次積層された積層構造を有し、この積層構造が保護膜4によって封止されてなる、シングルヘテロ構造の有機電界発光素子Cである。

【0043】図18に示すように発光層を省略した層構成の場合には、正孔輸送層6と電子輸送層7の界面から所定波長の発光光20が発生する。これらの発光光は基板1側から観測される。

【0044】また、図19は、透光性の基板1上に、透光性の陽極2と、正孔輸送層10と発光層11と電子輸送層12とからなる有機層5bと、陰極3とが順次積層された積層構造を有し、この積層構造が保護膜4によって封止されてなる、ダブルヘテロ構造の有機電界発光素子Dである。

【0045】図19に示した有機電界発光素子においては、陽極2と陰極3の間に直流電圧を印加することにより、陽極2から注入された正孔が正孔輸送層10を経て、また陰極3から注入された電子が電子輸送層12を経て、それぞれ発光層11に到達する。この結果、発光層11においては電子/正孔の再結合が生じて一重項励起子が生成し、この一重項励起子から所定波長の発光が発生する。

【0046】上述した各有機電界発光素子C、Dにおいて、基板1は、例えば、ガラス、プラスチック等の光透過性の材料を適宜用いることができる。また、他の表示素子と組み合わせて用いる場合や、図18及び図19に示した積層構造をマトリックス状に配置する場合等は、この基板を共用としてよい。また、素子C、Dはいずれも、透過型、反射型のいずれの構造もとるうる。

【0047】また、陽極2は、透明電極であり、ITO (Indium tin oxide) や $\text{SnO}_2$ 等が使用できる。この陽極2と正孔輸送層6(又は正孔輸送層10)との間には、電荷の注入効率を改善する目的で、有機物若しくは有機金属化合物からなる薄膜を設けてもよい。なお、保護膜4が金属等の導電性材料で形成されている場合は、陽極2の側面に絶縁膜が設けられていてもよい。

【0048】また、有機電界発光素子Cにおける有機層5aは、正孔輸送層6と電子輸送層7とが積層された有



機層であり、これらのいずれか又は双方に本発明に基づくポリフェニレン化合物が含有され、発光性の正孔輸送層6又は電子輸送層7としてよい。有機電界発光素子Dにおける有機層5bは、正孔輸送層10と、本発明に基づくポリフェニレン化合物を含有する発光層11と、電子輸送層12とが積層された有機層であるが、その他、種々の積層構造を取ることができる。例えば、正孔輸送層と電子輸送層のいずれか若しくは両方が発光性を有していてもよい。

【0049】また、特に、正孔輸送層6又は電子輸送層7や発光層11が、本発明に基づくポリフェニレン化合物からなる層であることが望ましいが、これらの層を、本発明に基づくポリフェニレン化合物のみで形成してもよく、或いは、本発明に基づくポリフェニレン化合物と、他の正孔又は電子輸送材料（例えば、芳香族アミン類やピラゾリン類等）との共蒸着によって形成してもよい。さらに、正孔輸送層において、正孔輸送性能を向上させるために、複数種の正孔輸送材料を積層した正孔輸送層を形成してもよい。

【0050】また、有機電界発光素子Cにおいて、発光層は電子輸送性発光層7であってよいが、電源8から印加される電圧によっては、正孔輸送層6やその界面で発光される場合がある。同様に、有機電界発光素子Dにおいて、発光層は層11以外に、電子輸送層12であってよく、正孔輸送層10であってよい。発光性能を向上させるために、少なくとも1種の蛍光性材料を用いた発光層11を正孔輸送層と電子輸送層との間に挟持させた構造であるのがよい。または、この蛍光性材料を正孔輸送層又は電子輸送層、或いはこれら両層に含有させた構造を構成してよい。このような場合、発光効率を改善するために、正孔又は電子の輸送を制御するための薄膜（ホールブロッキング層やエキシトン生成層など）をその層構成に含ませることも可能である。

【0051】また、陰極3に用いる材料としては、Li、Mg、Ca等の活性な金属とAg、Al、In等の金属との合金を使用でき、これらの金属層が積層した構造であってもよい。なお、陰極の厚みや材質を適宜選択することによって、用途に見合った有機電界発光素子を作製できる。

【0052】また、保護膜4は、封止膜として作用するものであり、有機電界発光素子全体を覆う構造とすることで、電荷注入効率や発光効率を向上できる。なお、その気密性が保たれれば、アルミニウム、金、クロム等の単金属又は合金など、適宜その材料を選択できる。

【0053】上記した各有機電界発光素子に印加する電流は通常、直流であるが、パルス電流や交流を用いてもよい。電流値、電圧値は、素子は介しない範囲内であれば特に制限はないが、有機電界発光素子の消費電力や寿命を考慮すると、なるべく小さい電気エネルギーで効率良く発光させることが望ましい。

【0054】次に、図20は、本発明に基づくポリフェニレン化合物を適用した有機電界発光素子を用いた平面ディスプレイの構成例である。図示の如く、例えばフルカラーディスプレイの場合は、赤（R）、緑（G）及び青（B）の3原色を発光可能な有機層5（5a、5b）が、陰極3と陽極2との間に配されている。陰極3及び陽極2は、互いに交差するストライプ状に設けることができ、輝度信号回路14及びシフトレジスタ内蔵の制御回路15により選択されて、それぞれに信号電圧が印加され、これによって、選択された陰極3及び陽極2が交差する位置（画素）の有機層が発光するように構成される。この駆動方法としては、単純マトリクス方式又はアクティブマトリクス方式を用いることができる。

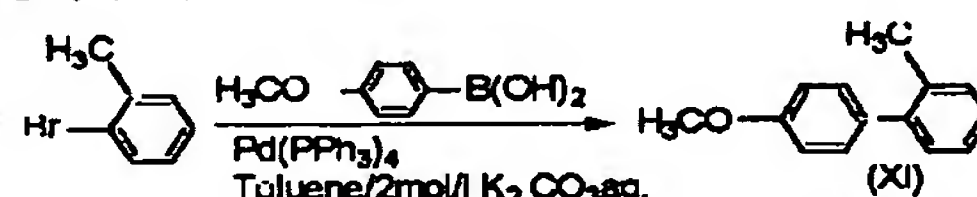
【0055】即ち、図20は例えば8×3RGB単純マトリクスであって、正孔輸送層と、発光層及び電子輸送層のいずれか少なくとも一方とからなる積層体5を陰極3と陽極2の間に配置したものである（図18及び図19参照）。陰極と陽極は、ともにストライプ状にパターンニングするとともに、互いにマトリクス状に直行させ、シフトレジスタ内蔵の制御回路15および14により時系列的に信号電圧を印加し、その交差位置で発光するように構成されたものである。かかる構成のEL素子は、文字・信号等のディスプレイとしては勿論、画像再生装置としても使用できる。また陰極3と陽極2のストライプ状パターンを赤（R）、緑（G）、青（B）の各色毎に配し、マルチカラー或いはフルカラーの全固体型フラットパネルディスプレイを構成することが可能となる。

【0056】

【実施例】以下、本発明を実施例について具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0057】実施例1

反応式（1）：



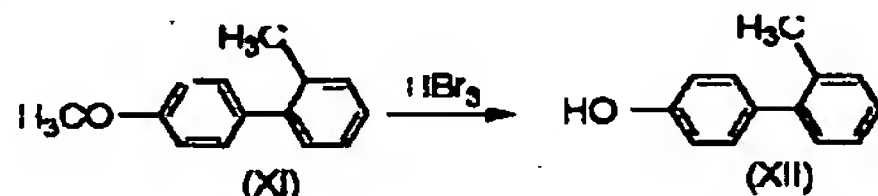
【0058】4-メトキシフェニルボロン酸（13.6 g、90.0 mmol）、2-ブロモトルエン（15.59 g、90 mmol）及びテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム[Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]をトルエン120 ml中に溶解させた後、濃度2 mol/lのK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液80 mlを加え、7.5 h過熱還流した。溶液を室温に冷却し、クロロホルムで抽出した後、飽和NaCl水溶液で洗浄、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上で乾燥させた。ろ過後、溶媒を減圧留去し、展開溶媒にヘキサンを用いてカラムクロマトグラフィー（シリカゲル：WAKO C-300）にて精製した後、30℃で5 h減圧乾燥し、化合物（XI）（14.24 g、72.7%）を無色透明液体として得た。

【0059】この化合物の同定は、 $^1\text{H-NMR}$  (溶媒: 重クロロホルム、図1参照) 測定により行った [ $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$ 2.27 (s, 3H)、3.85 (s, 3H)、6.94 (d, 2H)、7.15~7.40 (m, 6H) ppm]。

【0060】

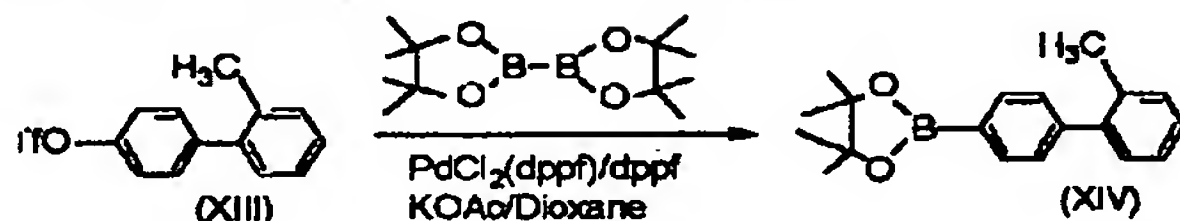
【化24】実施例2

反応式(2):



【0061】化合物(XI) (10.02 g、51.1 mmol) をクロロホルム70 ml に溶解し、0℃で三臭素化ホウ素 ( $\text{BBr}_3$ , 19.21 g、76.7 mmol) のクロロホルム30 ml 溶液を徐々に滴下した。滴下後、室温に戻し、3 h 攪拌した。その後、氷を加え、クエンチした後、クロロホルムで抽出し、飽和NaCl水溶液で洗浄、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥した。ろ過後、溶媒を減圧留去し、展開溶媒にTHF/ヘキサン (=1/4) を用いて、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル: WAKO C-300) にて精製した後、30℃で5 h 減圧乾燥し、化合物(XII) (0.45 g、99.0%) を無色透明液体として得た。

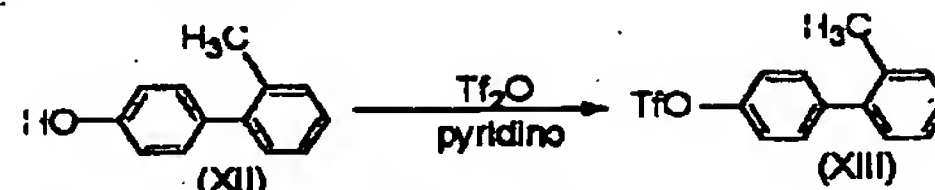
【0062】この化合物の同定は、 $^1\text{H-NMR}$  (溶媒: 重クロロホルム、図2参照) 測定により行った [ $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$ 2.25 (s, 3H)、6.15~6.45 (broad, -0H)、6.90 (d, 2H)、7.10~7.35 (m, 6H) ppm]。



【0067】ビス(ピナコレート)ジボロン (14.35 g、49.13 mmol)、 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$  (1.08 g、1.47 mmol)、 $\text{dppf}$  (0.82 g、1.47 mmol)、酢酸カリウム (14.46 g、147.39 mmol) をジオキサン250 ml 中に溶解し、化合物(XIII) (14.74 g、49.13 mmol) を加え、脱気、窒素置換を行った。その後、90℃で12 h 加熱還流した。反応の進行はTLC及びNMRにて行った。溶液をアルミナ (200メッシュ) で敷き詰めたロート上でろ過し、溶媒を減圧留去し、展開溶媒にTHF/ヘキサン (=1/4→1/2→1/1) を用いて、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル: WAKO C-300) にて精製した後、再結晶 (トルエン/ヘキサン) により精製し、30℃で5 h 減圧乾燥し、化合物(XIV) (9.86 g、68.3%) を白色固体として得た。

【0063】実施例3

【化25】反応式(3):



【0064】化合物(XII) (10.45 g、56.5 mmol) をピリジン35 ml 中に溶解させた後、0℃でトリフルオロメタンスルホン酸無水物 (18.40 g、65.2 mmol) を滴下した。滴下後、4 h 室温で攪拌した後、氷水を加え、クエンチし、クロロホルムにより抽出した。抽出した有機層を精製水、希HCl (10% HCl 水溶液×3) を用いて溶液が酸性になるまで洗浄し (pHが3以下にならないように)、更に飽和NaCl水溶液で洗浄した後、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥した。溶液をろ過後、溶媒を減圧留去し、展開溶媒にTHF/ヘキサン (=1/20) を用いて、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル: WAKO C-300) にて精製した後、30℃で5 h 減圧乾燥し、化合物(XIII) (14.74 g、87.0%) を淡黄色透明液体として得た。

【0065】この化合物の同定は、 $^1\text{H-NMR}$  (溶媒: 重クロロホルム、図3参照) 測定により行った [ $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$ 2.25 (s, 3H)、7.15~7.50 (m, 8H) ppm]。

【0066】

【化26】実施例4

反応式(4):

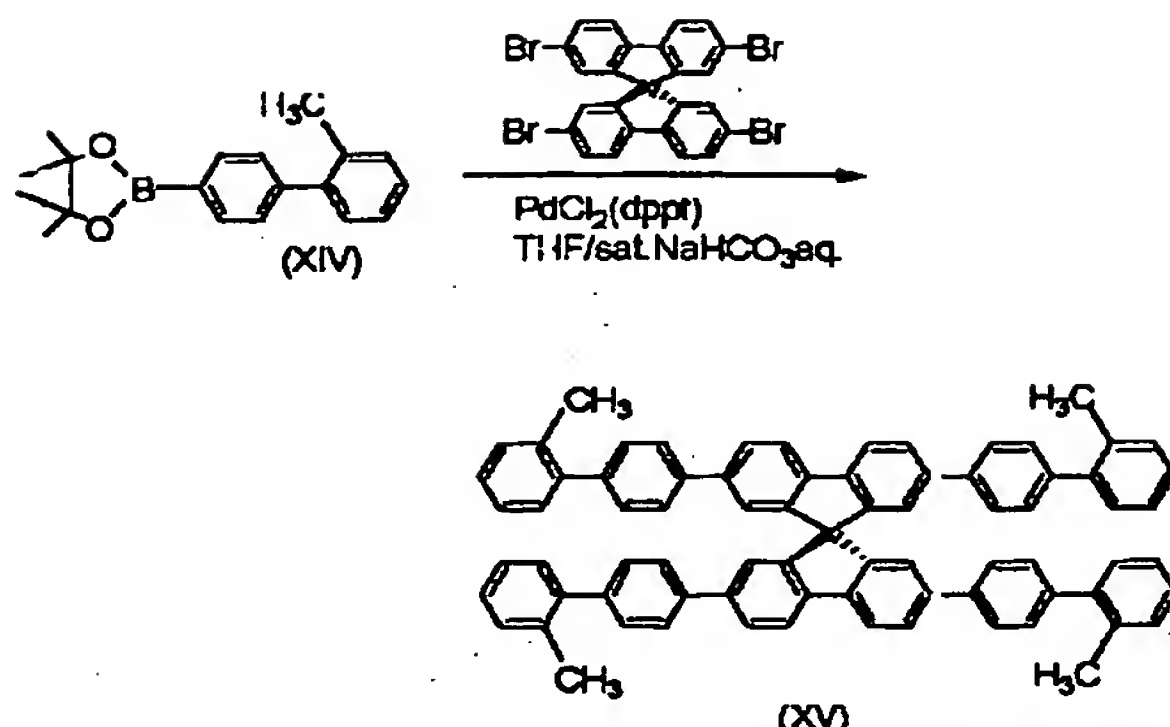
【0068】この化合物の同定は $^1\text{H-NMR}$  (溶媒: 重クロロホルム、図4参照) 測定により行った [ $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$ 1.36 (s, 12H)、2.26 (s, 3H)、7.15~7.30 (m, 4H)、7.35 (d, 2H)、7.87 (d, 2H) ppm]。

【0069】

【化27】実施例5

反応式(5):





【0070】2, 2', 7, 7'-テトラブロモ-9, 9'-スピロフルオレン (1.86 g, 2.94 mmol)、化合物 (XIV) (4.10 g, 13.95 mmol) 及び塩化パラジウム1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセンパラジウム (II) クロライド ( $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ ) (0.087 g, 0.12 mmol) を THF 120 ml に溶解し、窒素雰囲気下、30分室温で攪拌した。その後、窒素置換 (30 min) した飽和  $\text{NaHCO}_3$  水溶液 60 ml を加え、混合溶液中でスラリー化させた。窒素雰囲気下、攪拌しながら混合物を 10 h 加熱還流させた。反応の進行は TLC 及び NMR にて行った。反応溶液を室温に戻した後、有機層を分液し、水層をクロロホルムにて抽出し、併せた有機層を飽和  $\text{NaCl}$  水溶液で洗浄した後、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥した。

【0071】溶液をろ過後、溶媒を減圧留去し、展開溶媒にクロロホルム/ヘキサン (3/7 → 1/2) を用いて、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル: WAKO C-300) にて精製した後、再結晶 (クロロホルム/ヘキサン) により精製し、120℃で12h減圧乾燥し、スピロ型ポリフェニレン化合物 (XV) (2.43 g, 84.3%) を白色固体として得た。

【0072】この化合物の同定は、 $^1\text{H-NMR}$  (溶媒: 重クロロホルム、図5参照) 測定により行った ( $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  2.26 (s, 12H)、7.12 (s, 4H)、7.15~7.37 (m, 24H)、7.52 (d, 8H)、7.73 (d, 4H)、7.95~8.05 (d, 4H) ppm)。この化合物の THF 溶液における可視・紫外吸収スペクトルを図6に、蛍光測定の結果は図7にそれぞれ示すが、可視吸収極大波長: 338 nm であり、蛍光ピーク波長: 378 nm、396 nm は、図1

3に示す前記構造式 (7) のものよりも短波長側へシフトしている。

【0073】実施例6。

【0074】本実施例は、示差走査熱量計 (DSC) により、実施例5で合成した化合物 (XV) の熱分析を行った例である。尚、本測定は、パーキンエルマー社製の DSC (Pyris 1 DSC) を用いて行った。

【0075】リファレンスとして酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を用いて、実施例5で得られた化合物 (XV) で表される置換ポリフェニレン化合物の DSC 測定を行った。測定条件については、サンプル、リファレンス重量は共に 3.5 mg で統一し、アルミニウムの密閉容器 (パーキンエルマー社製) を用いて行った。

【0076】<測定条件>

- 1) 30℃ → 440℃ (昇温速度: 10℃/min)
- 2) 440℃で1min保持
- 3) 440℃ → 30℃ (降温速度: 30℃/min)
- 4) 30℃で5min保持
- 5) 30℃ → 440℃ (昇温速度: 10℃/min)

【0077】比較例1。

比較のために、リファレンスとして酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を用い、測定試料として前記構造式 (8) で表されるスピロ型ポリフェニレン化合物の DSC 測定を行った。測定条件については、上記実施例6に記載の条件と同一条件で行った。

【0078】実施例6及び比較例1の結果を下記の表1に示す。なお、比較例1の化合物の可視・紫外吸収スペクトルと蛍光スペクトルは図13に示す。

【0079】

【表1】表1

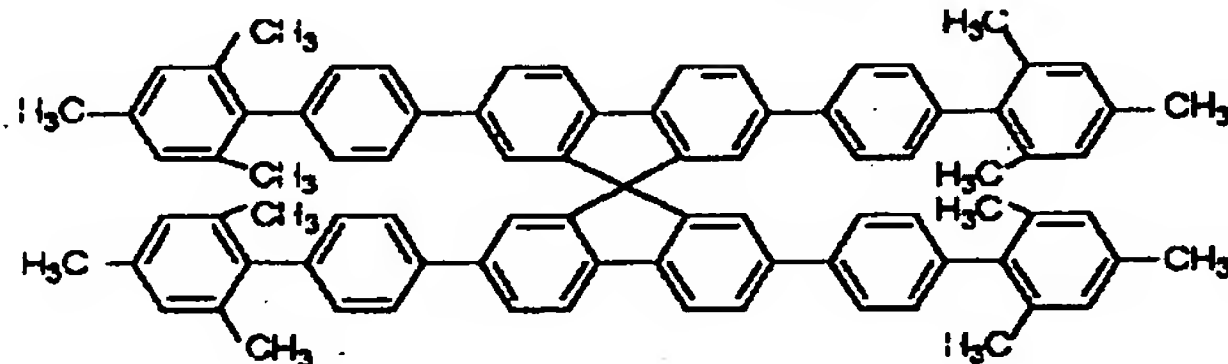
	測定試料	ガラス転移点	結晶化点	融点
実施例6	化合物 (XV)	208℃	—	—
比較例1	構造式 (8) の化合物	—	347℃	420℃

【0080】この表1より、構造式 (8) で表されるポリフェニレン化合物はガラス転移点が観測されず、結晶化点 (347℃) が観測された。一方、化合物 (XV) ではガラス転移点が 208℃ に観測され、結晶化点は観測

されなかった。以上より、化合物 (XV) は、前記構造式 (8) で表されるポリフェニレン化合物と比較して、アモルファス性に富んだ熱物性を示した。また、溶解後も水あめ状となり、アモルファス性の外観を呈した。

## 【0081】実施例7.

<ポリフェニレン(セキシフェニレン)化合物(XVI)の合成例>前記のボロン酸エステル(III)-a) 5.77g(18.0mmol)、テトラキス(4-プロモフェニル)メタン1.86g(3.00mmol)、および1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンパラジウム(II)二塩化物0.733g(0.898mmol)をテトラヒドロフラン80mlと飽和炭酸水素ナトリウム水溶液40mlに懸濁させ、窒素雰囲気下で10時間還流した。



(XVI)

【0083】 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 1.93 (s, 24H), 2.30 (s, 12H), 5.91 (s, 8H), 7.08-7.15 (m, 12H), 7.53 (d, 8H), 7.74 (d, 4H), 7.99 (d, 4H)  
DSCによる熱分析の結果、融点は429℃であったが、ガラス転移点は288℃であり、良好なアモルファス性を示した。テトラヒドロフラン溶液の可視吸収極大は319nmおよび337nm、蛍光極大波長は389nmおよび370nmであった。また、その $^1\text{H}$  NMRスペクトルは図8に示す通りであった。また、この化合物も、実施例5の生成物と同様の可視・紫外吸収スペクトルと蛍光スペクトルを示した。

## 【0084】実施例8.

<ボロン酸エステル(III)-a)の合成例>前記のトリフレート化合物(IX) 18.7mmol、ビス(ピナコラト)ジボロン7.04g(28.1mmol)、酢酸カリウム5.51g(56.1mmol)、および1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(=dppf) 0.311g(0.561mmol)をジオキサン200mlに懸濁させ、窒素雰囲気下で85℃に加熱撹拌しつつ1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンパラジウム(II)二塩化物0.458g(0.561mmol)を添加してそのまま4時間加熱撹拌した。

【0085】反応溶液を室温まで放冷し、トルエンで抽出して飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウム上で乾燥した。シリカゲルクロマトグラフィー(Wako gel C-300、ヘキサン→ヘキサン:トルエン=5:1)で精製してオイル状物質を得た。

$^1\text{H}$  NMRおよびFAB-MS測定により、目的物と同一した(定量的な反応)。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 1.35 (s, 12H), 1.98 (s, 6H), 2.32 (s, 3H), 6.93 (s, 2H), 7.15 (d, 2H), 7.85 (d, 2H)

$^1\text{H}$  NMRスペクトルを図9に示す。

【0082】反応溶液を飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウム上で乾燥した後、活性アルミナ(300メッシュ、クロロホルム)で精製し、更にシリカゲルクロマトグラフィー(Wako gel C-300、クロロホルム:ヘキサン=1:1)で精製し、クロロホルム-ヘキサンから4回再結晶して下記のセキシフェニレン化合物(XVI) 1.34gを白色結晶として得た。 $^1\text{H}$  NMR及びFAB-MS測定により、目的物と同一した(単離収率41%)。

## 【化28】

## 【0086】実施例9.

<トリフレート化合物(IX)の合成例>前記のフェノール化合物(VIII) 3.97g(18.7mmol)をピリジン80mlに溶解し、氷浴上で無水トリフルオロメチルスルホン酸8.8g(31.1mmol)をゆっくりと滴下し、0℃で6時間撹拌した。

【0087】反応溶液をトルエンで抽出し、飽和食塩水で洗った後、無水硫酸ナトリウム上で乾燥した。シリカゲルクロマトグラフィー(Wako gel C-300、ヘキサン→ヘキサン:トルエン=5:1)で精製してオイル状物質を得た。

$^1\text{H}$  NMRおよびFAB-MS測定により、目的物と同一した(定量的な反応)。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 1.98 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 7.25 (d, 2H), 7.33 (d, 2H)

$^1\text{H}$  NMRスペクトルを図10に示す。

## 【0088】実施例10.

<フェノール化合物(VIII)の合成例>前記のメトキシ化合物(VII) 5.17g(23.1mmol)をクロロホルム200mlに溶解し、氷浴上で三臭化ホウ素10.37g(41.1mmol)をゆっくりと滴下し、室温で12時間撹拌した。

【0089】反応溶液を飽和食塩水で洗った後、無水硫酸ナトリウム上で乾燥した。シリカゲルクロマトグラフィー(Wako gel C-300、ヘキサン→トルエン)で精製し、トルエン/ヘキサンから再結晶して白色結晶3.97gを得た。

$^1\text{H}$  NMRおよびFAB-MS測定により、目的物と同一した(収率82%)。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 2.01 (s, 6H), 2.32 (s, 3H), 6.87 (d, 2H), 6.93 (s, 2H), 7.00 (d, 2H)

$^1\text{H}$  NMRスペクトルを図11に示す。

## 【0090】実施例11.

<メトキシ化合物(VII)の合成例>窒素雰囲気下、グ

リニア用マグネシウム（削り状）4.00g（166mmol）を無水エーテル20ml中で6時間激しく攪拌し、2,4,6-トリメチルフェニルブロミド15.0g（75.3mmol）の無水エーテル20ml溶液をゆっくりと滴下して3時間還流した。茶色の粘稠な溶液が生じたら、攪拌を停止し、上澄をすばやく別容器に取り（デカンテーション）、攪拌しつつ4-プロモアニソール14.1g（75.3mmol）、続いてビス（トリフェニルホスフィン）ニッケル（II）2塩化物0.491g（7.53mmol）の無水THF溶液をゆっくりと滴下し、室温で12時間攪拌した。

【0091】反応溶液を希塩酸および飽和食塩水で洗った後、無水硫酸ナトリウム上で乾燥した。シリカゲルクロマトグラフィー（Wako gel C-300、ヘキサン→ヘキサン：トルエン＝1：1）で精製し、トルエン／ヘキサンから再結晶して白色結晶5.17gを得た。

$^1\text{H}$  NMRおよびFAB-MS測定により、目的物と同一とした（収率31%）。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 2.00 (s, 6H), 2.32 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 6.94 (s, 2H), 6.97 (d, 2H), 7.05 (d, 2H)

$^1\text{H}$  NMRスペクトルを図12に示す。

#### 【0092】実施例12

本実施例は、上記のようにして得られた前記構造式

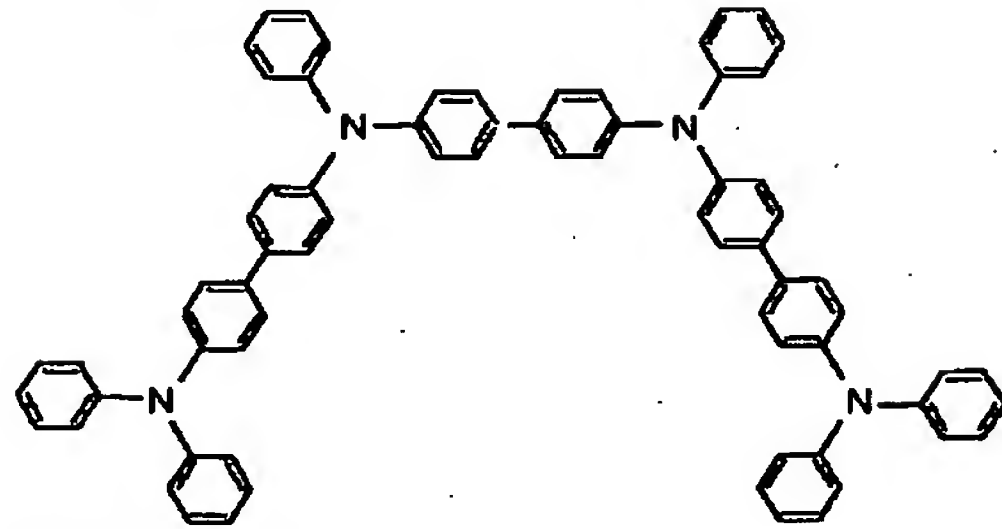
(1)又は(2)で表されるポリフェニレンを電子輸送層（兼発光層）として用い、図18に示すようなシングルヘテロ構造の有機電界発光素子を作製した例である。

【0093】具体的には、ガラス基板上に、次に記す各層①～⑦を各膜厚にて順次形成し、青色発光素子となる有機電界発光素子を作製した。この際、先ず、①の陽極材料をスパッタ成膜し、次いで陽極材料を2mm×2mmの範囲で露出させる開口窓を有する絶縁膜（酸化シリコン膜）を基板上に形成した。次いで、蒸着マスク上からの真空蒸着によって、②の正孔注入層材料から⑥のバッファ層材料までを①の陽極材料上に形成した。その後、蒸着マスクを除去し、⑥のバッファ層材料上に⑦の陰極材料を真空蒸着によって積層形成した。

【0094】①陽極：ITO…190nm、  
②正孔注入層：2-TNATA〔4,4',4"-トリス（2-ナフチルフェニルアミノ）トリフェニルアミン〕…20nm、  
③正孔輸送層：下記構造式（9）で表されるトリフェニルアミン4量体…50nm、  
④電子輸送性発光層：実施例1のようにして合成された前記構造式（1）又は（2）で表されるポリフェニレン…30nm、  
⑤Alq<sub>3</sub>層：下記構造式（10）で表されるトリス（8-キノリノール）アルミニウム…10nm  
⑥バッファ層：酸化リチウム…0.5nm、  
⑦陰極：アルミニウム…200nm。

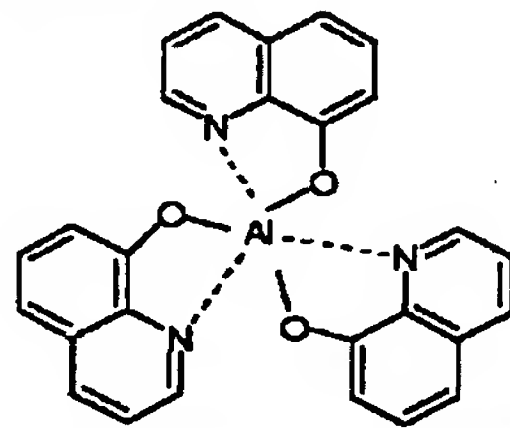
【0095】

【化29】構造式（9）：



【0096】

【化30】構造式（10）：



【0097】こうして作製された有機電界発光素子の特性を測定したところ、発光色は青色であり、分光測定を行った結果、図14に示す発光スペクトルを示した。比較例1のポリフェニレン化合物を同様にして用いた比較例2の有機電界発光素子は、図15に示す発光スペクトルを示した。さらに、電流密度25mA/cm<sup>2</sup>の時の輝度は、前記構造式（1）の化合物を発光材料に用いた場合は76.1cd/m<sup>2</sup>、前記構造式（2）の化合物を発光材料に用いた場合は91.3cd/m<sup>2</sup>であり、十分な輝度が得られることが確認された。分光測定は、分光放射輝度計（ミノルタCS-1000）を用いて行った。

【0098】

【発明の作用効果】本発明によれば、前記一般式（1）のポリフェニレン化合物は、その置換基の選択により、従来の物質よりも明瞭なガラス転移温度を示し、真空蒸着に好適な熱安定性を有している。

【0099】また、このポリフェニレン化合物は、安定した青色発光を呈し、発光性材料としての利用価値に優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例によるポリフェニレン化合物の合成中間体のNMRスペクトルを示す図である。

【図2】同、ポリフェニレン化合物の他の合成中間体のNMRスペクトルを示す図である。

【図3】同、ポリフェニレン化合物の他の合成中間体のNMRスペクトルを示す図である。

【図4】同、ポリフェニレン化合物の他の合成中間体のNMRスペクトルを示す図である。

【図5】同、ポリフェニレン化合物のNMRスペクトルを示す図である。



【図6】同、ポリフェニレン化合物の可視・紫外吸収スペクトル図である。

【図7】同、ポリフェニレン化合物の蛍光スペクトル図である。

【図8】同、他のポリフェニレン化合物のNMRスペクトルを示す図である。

【図9】同、ポリフェニレン化合物の合成中間体のNMRスペクトルを示す図である。

【図10】同、ポリフェニレン化合物の他の合成中間体のNMRスペクトルを示す図である。

【図11】同、ポリフェニレン化合物の他の合成中間体のNMRスペクトルを示す図である。

【図12】同、ポリフェニレン化合物の他の合成中間体のNMRスペクトルを示す図である。

【図13】比較例のポリフェニレン化合物の分光測定結果をその吸光度と共に示すスペクトル図である。

【図14】本発明の実施例による有機電界発光素子の発光スペクトル図である。

【図15】比較例の有機電界発光素子の発光スペクトル図である。

【図16】本発明に基づくポリフェニレン化合物を有機電界発光素子に用いたときの要部概略断面図である。

【図17】本発明に基づくポリフェニレン化合物を他の有機電界発光素子に用いたときの要部概略断面図である。

【図18】本発明に基づくポリフェニレン化合物を他の有機電界発光素子に用いたときの要部概略断面図である。

【図19】本発明に基づくポリフェニレン化合物を更に他の有機電界発光素子に用いたときの要部概略断面図である。

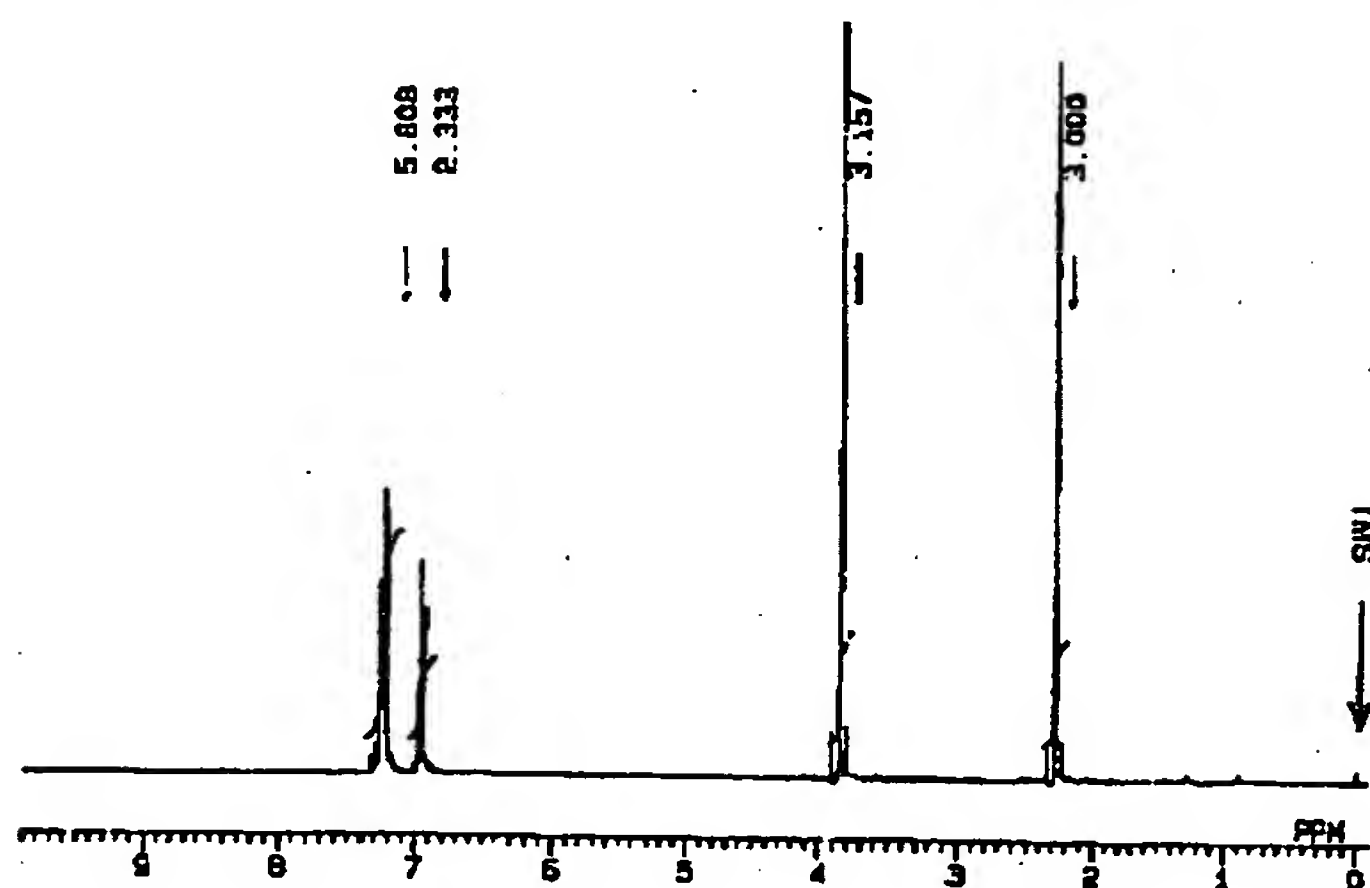
【図20】有機電界発光素子を用いたフルカラーの平面ディスプレイの構成図である。

【符号の説明】

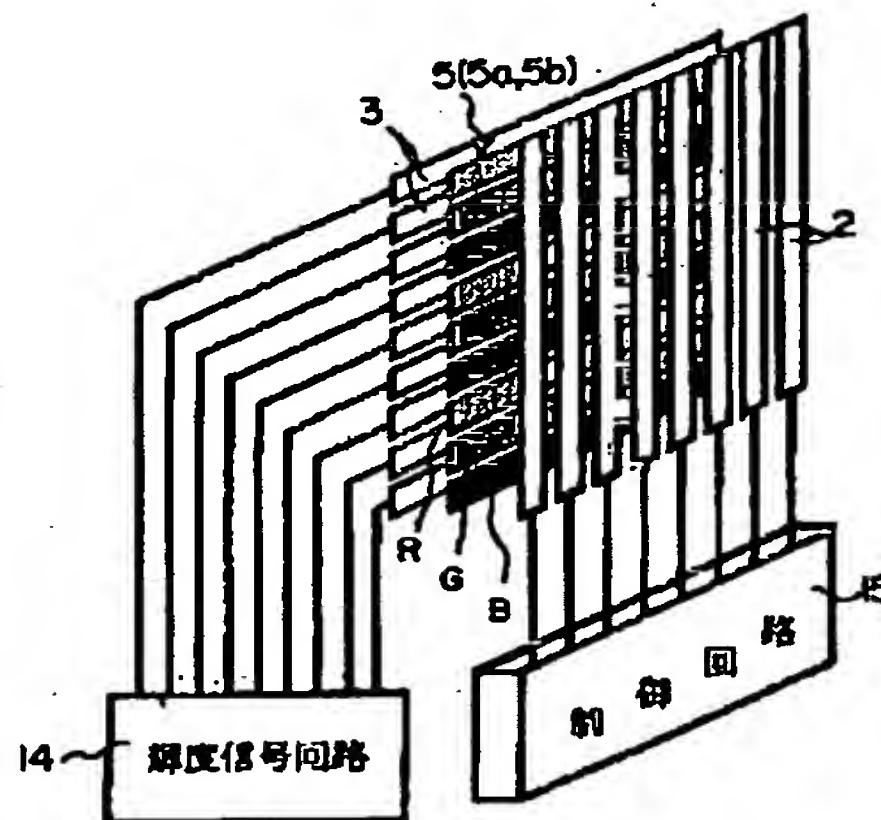
1…基板、2…透明電極（陽極）、3…陰極、4…保護膜、5、5a、5b…有機層、6…正孔輸送層、7…電子輸送層、8…電源、10…正孔輸送層、11…発光層、12…電子輸送層、14…輝度信号回路、15…制御回路、20…発光光、A、B、C、D…有機電界発光素子

【図1】

合成中間体(XI)のNMRスペクトル



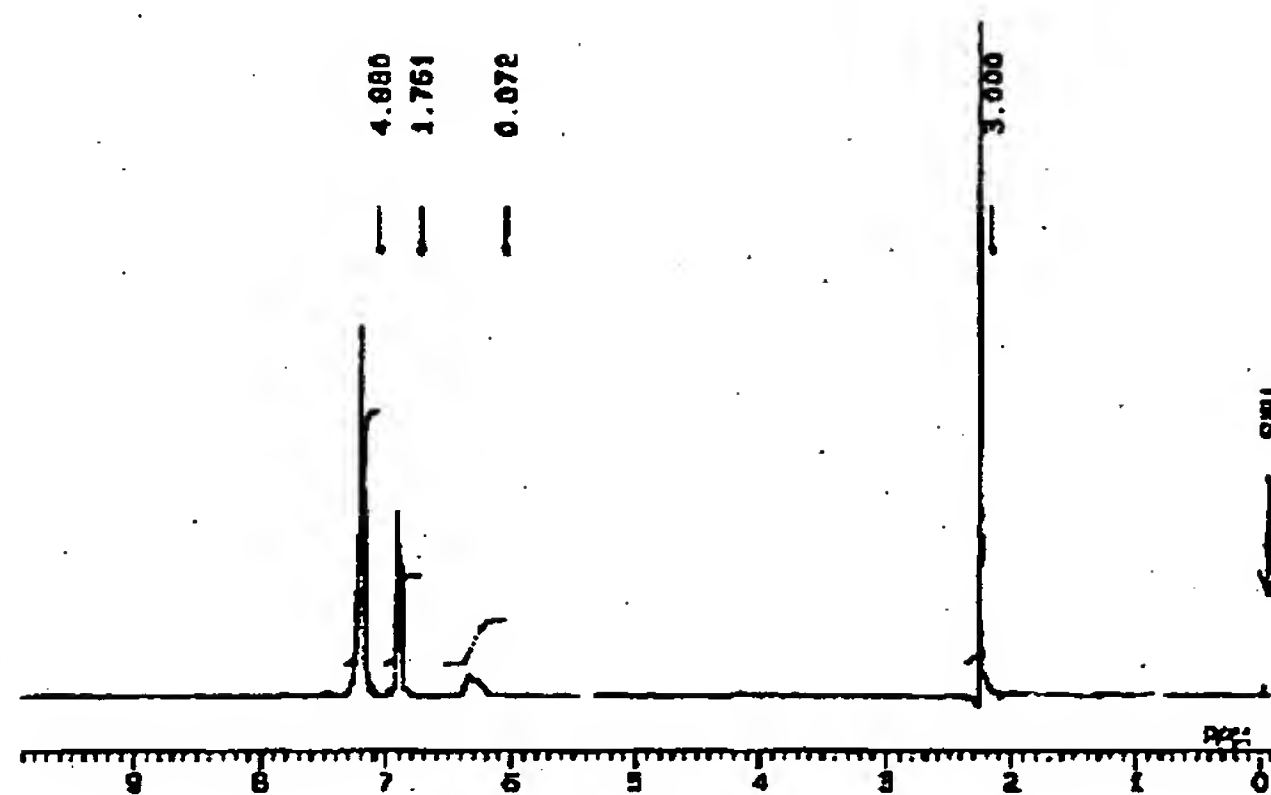
【図20】



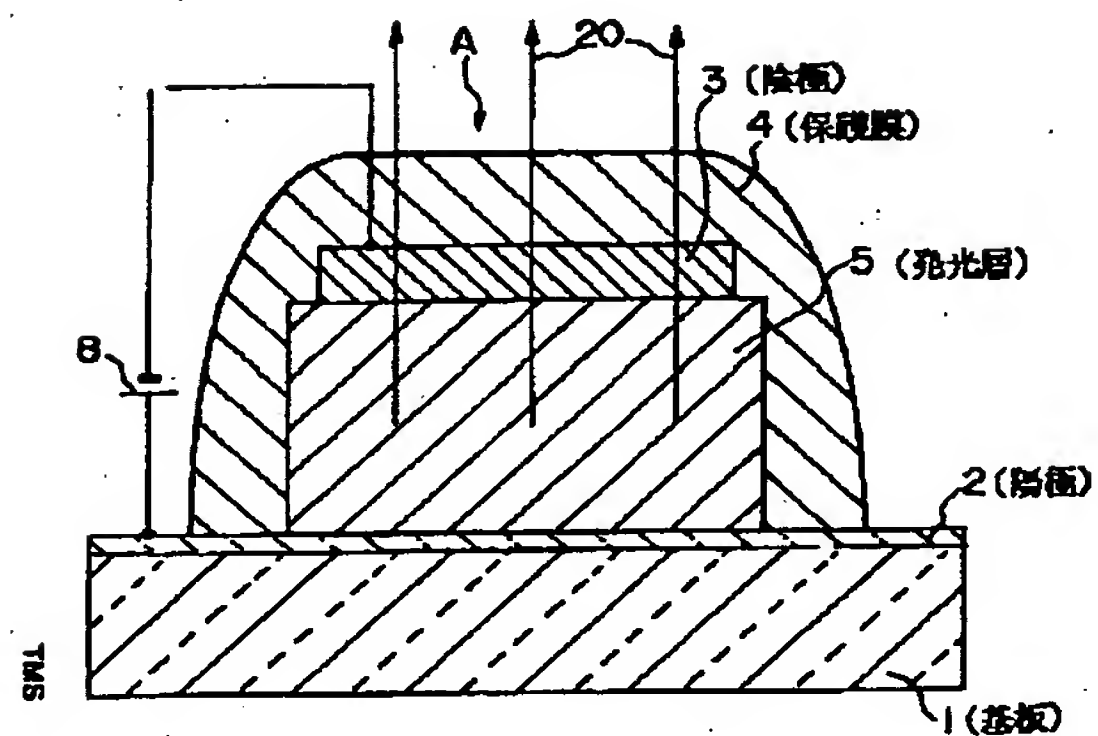


【図2】

合成中間体(XII)のNMRスペクトル

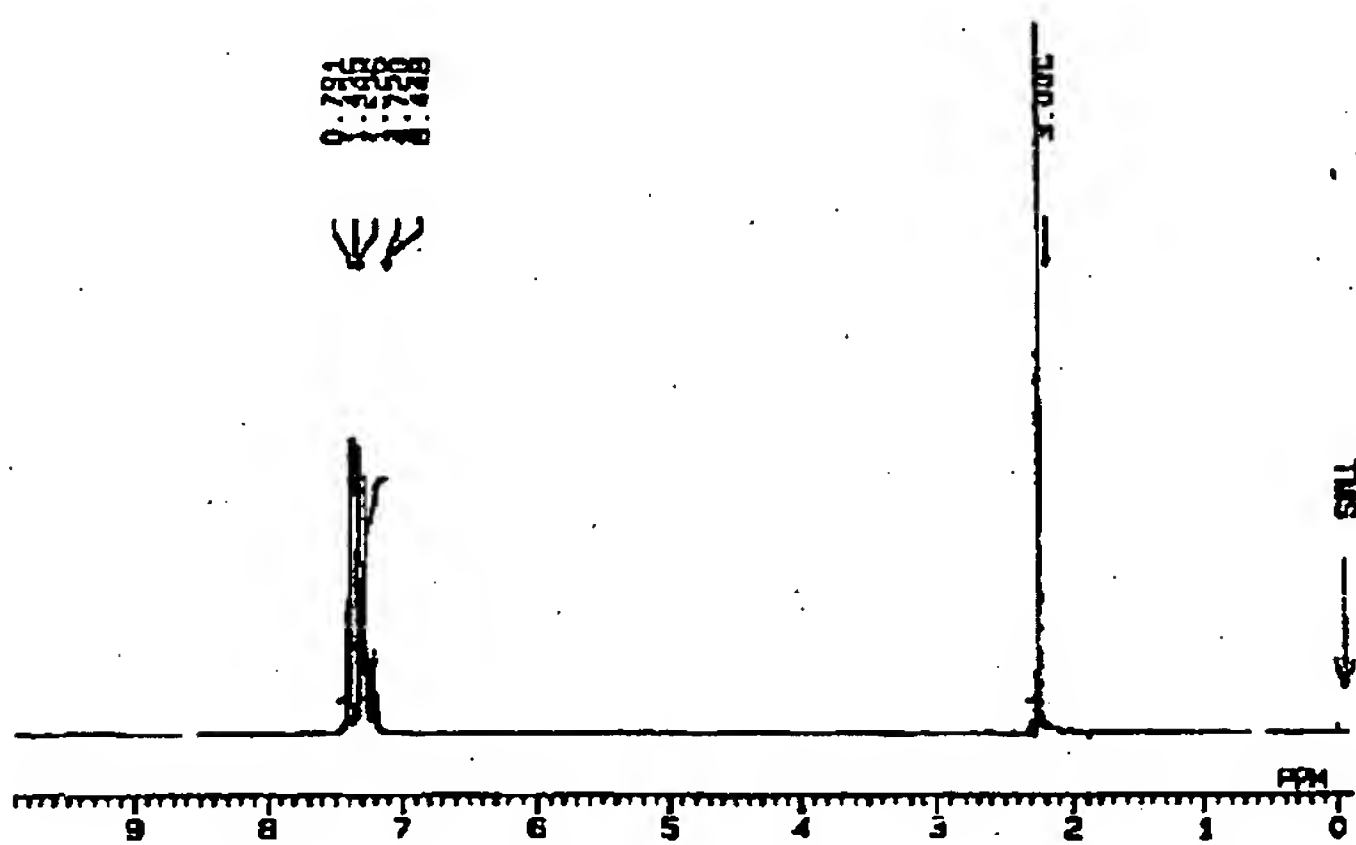


【図16】



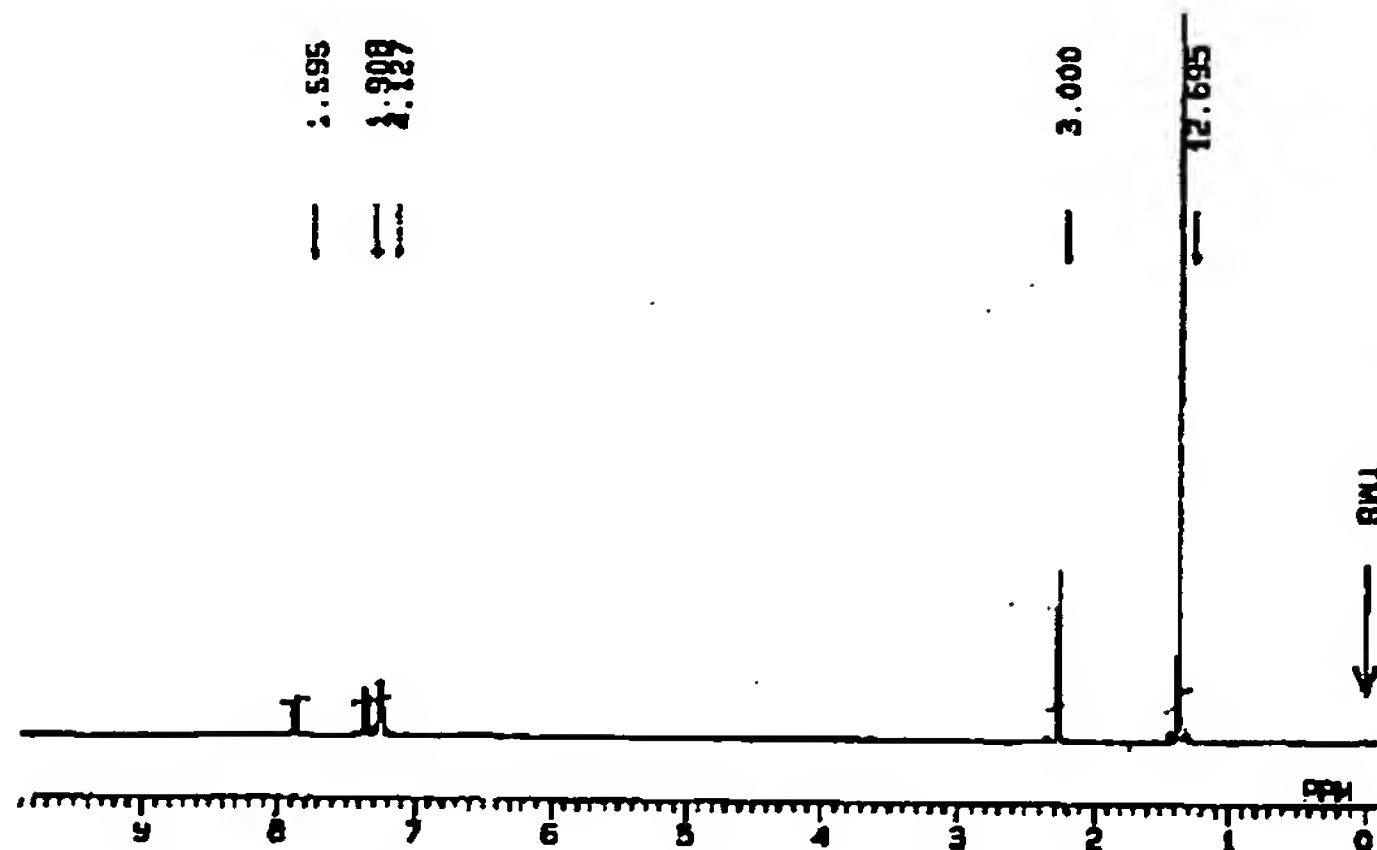
【図3】

合成中間体(XII)のNMRスペクトル

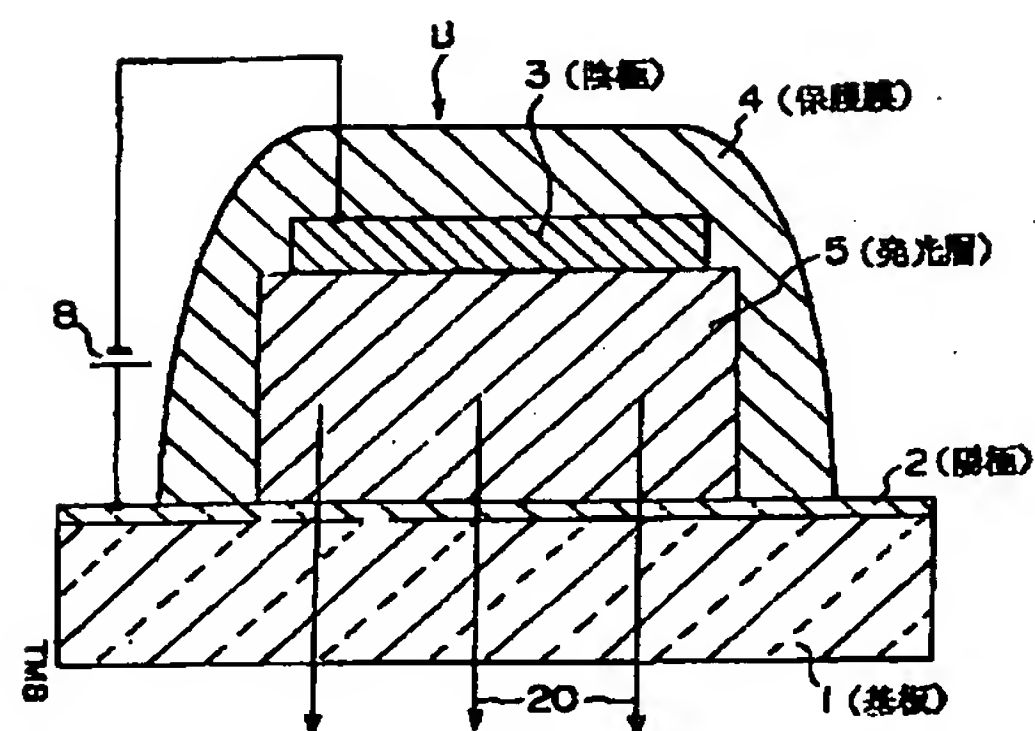


【図4】

合成中間体(XIV)のNMRスペクトル

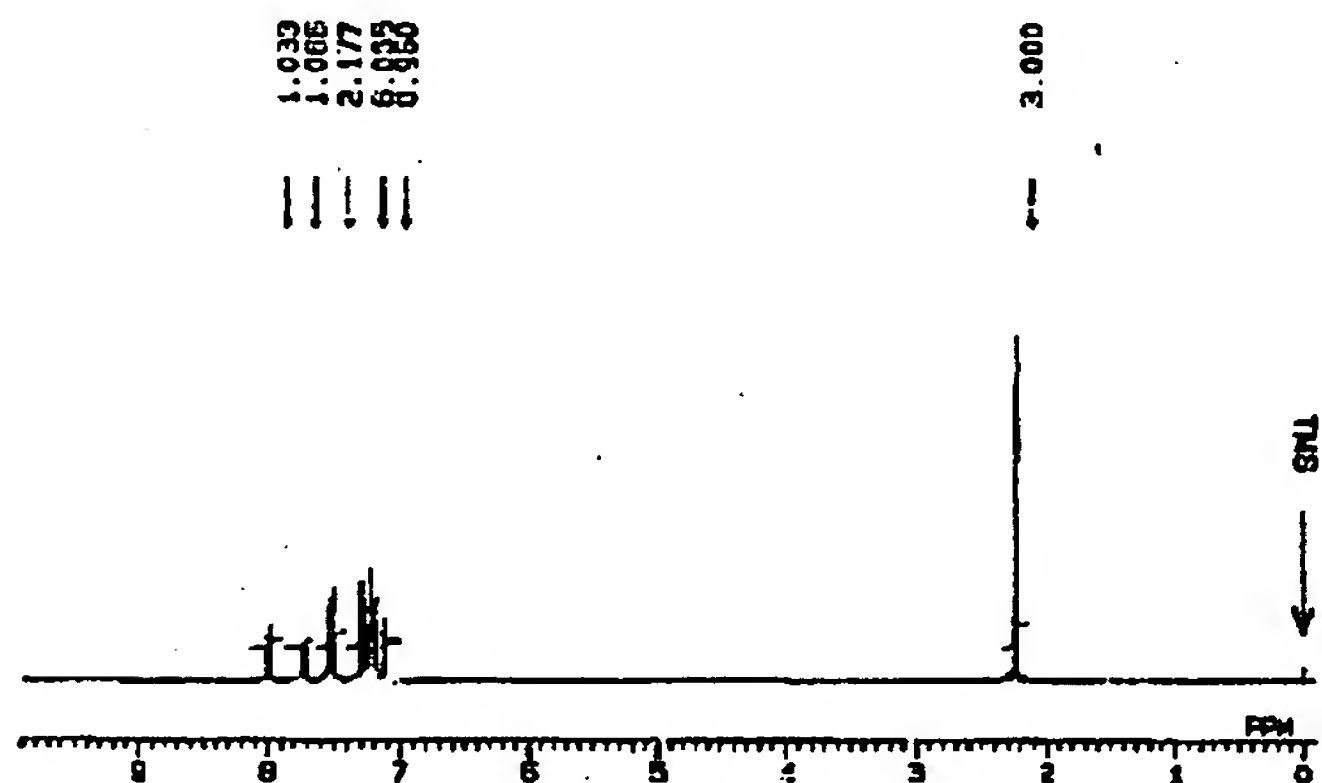


【図17】

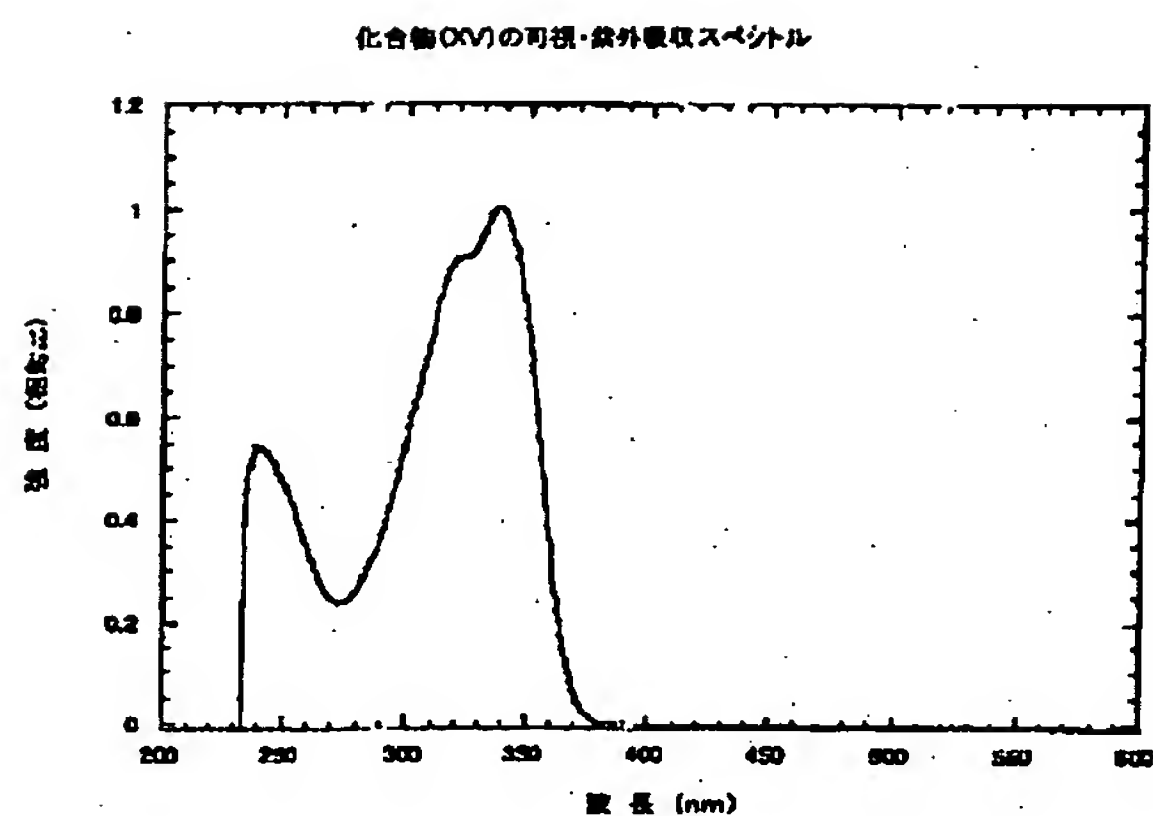


【図5】

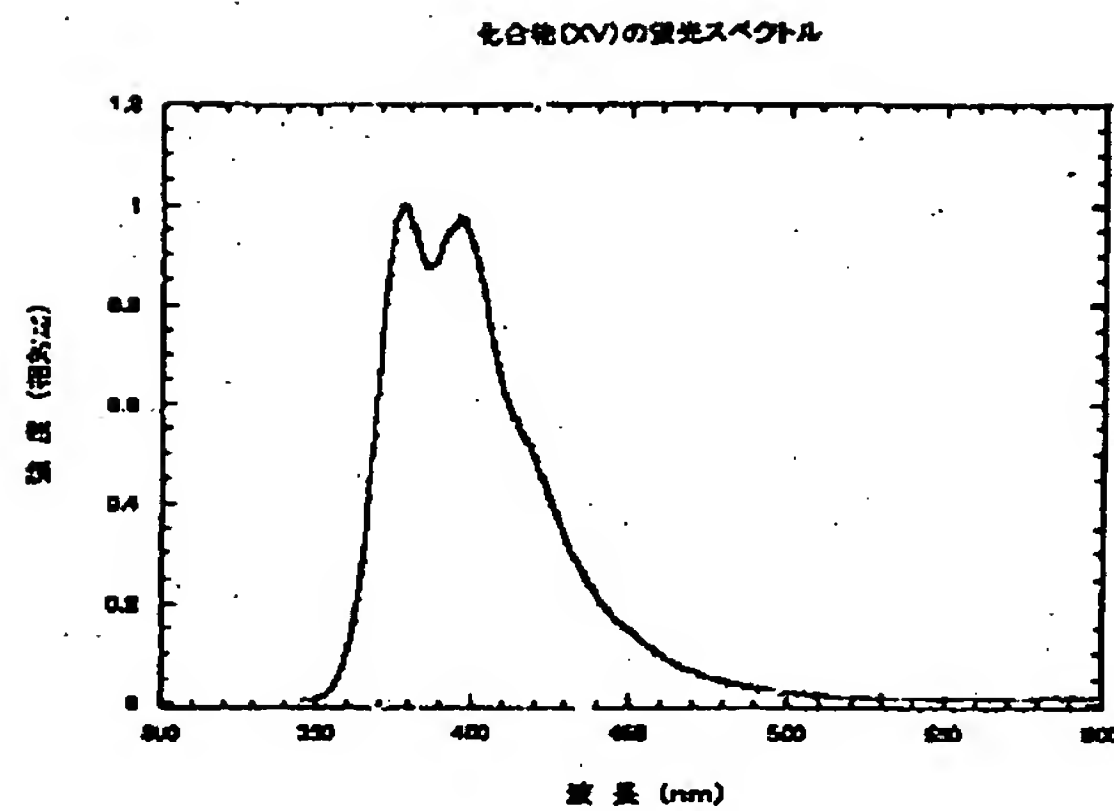
ポリフェニレン化合物(XV)のNMRスペクトル



【図6】

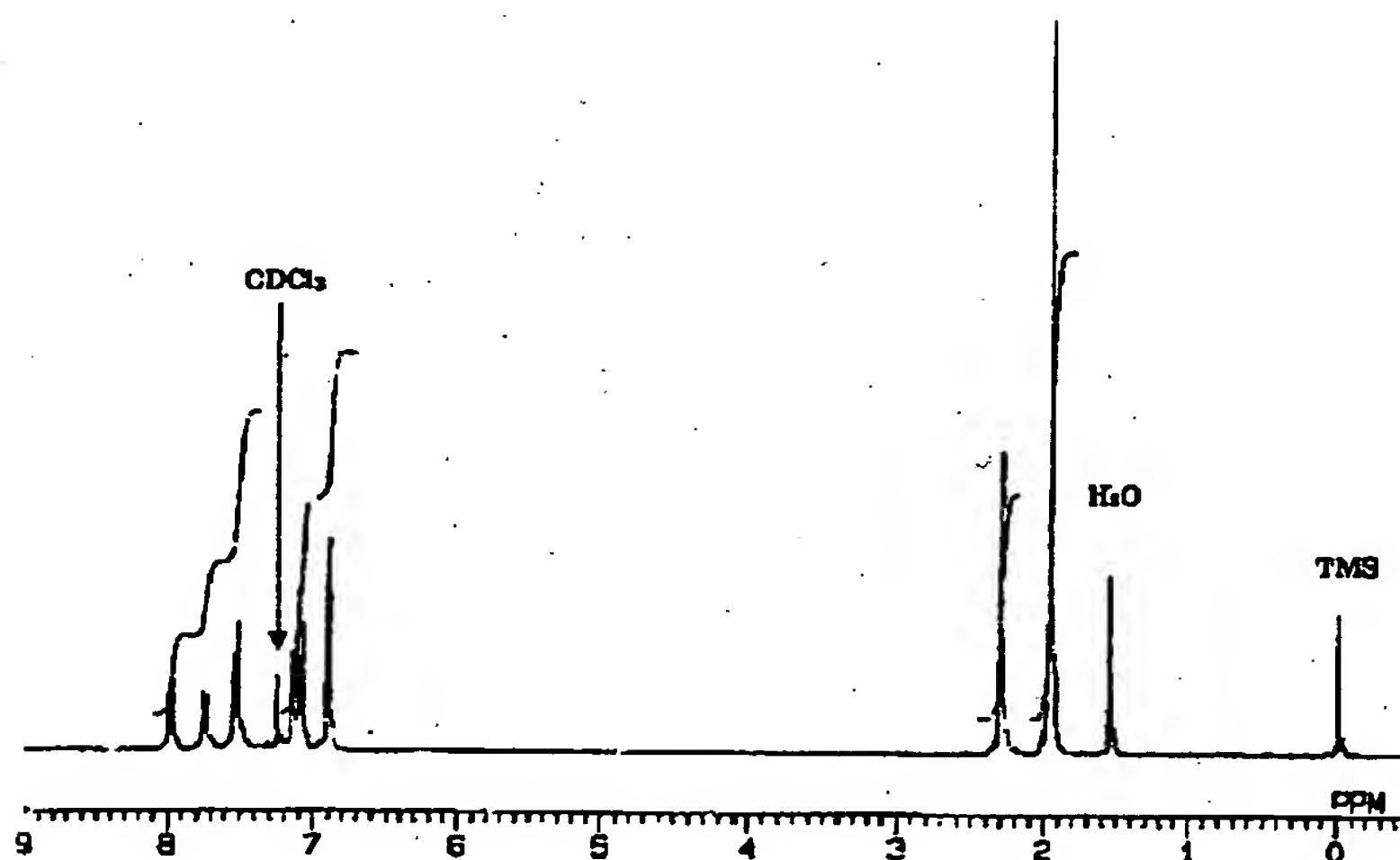


【図7】

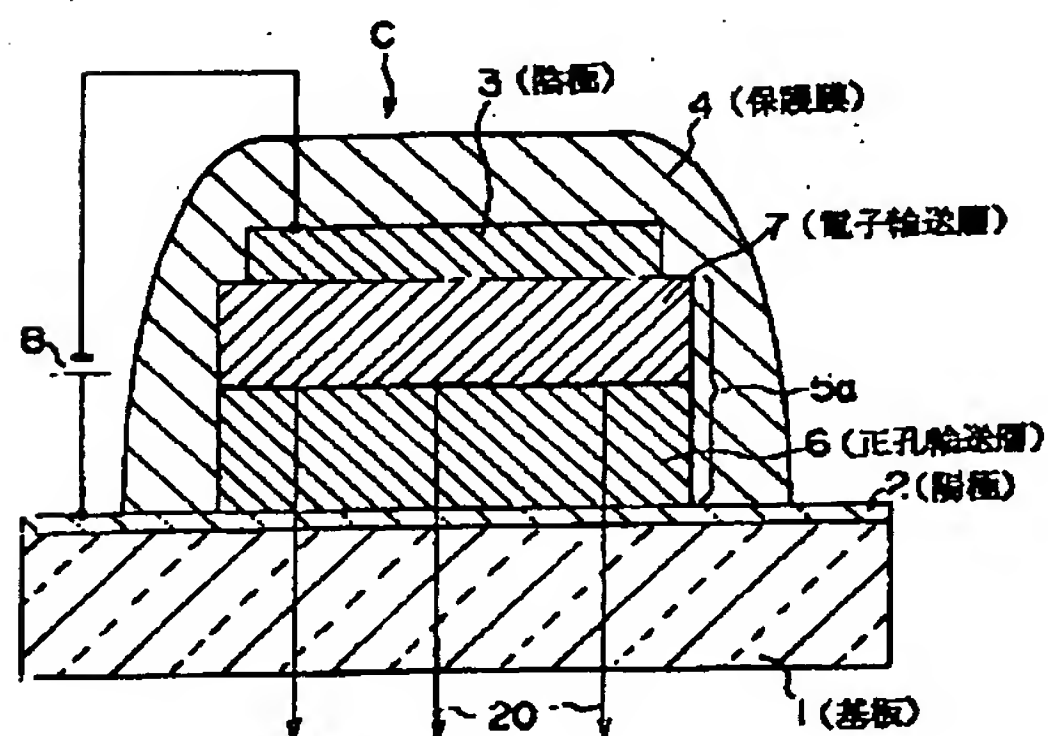


【図8】

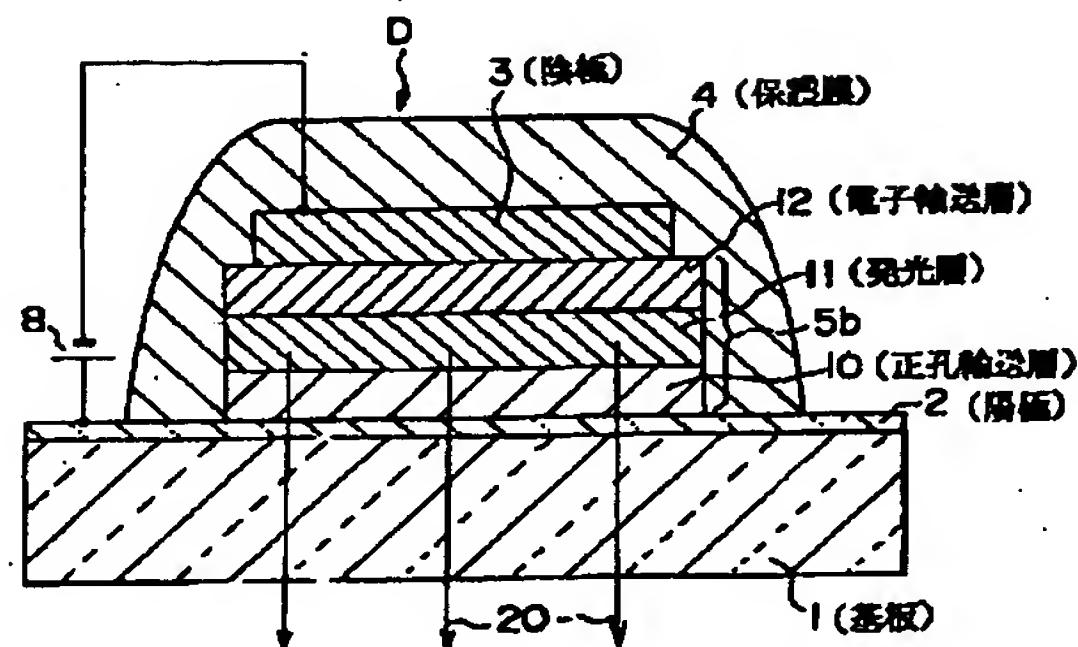
ポリフェニレン化合物(XVI)の NMRスペクトル



【図18】

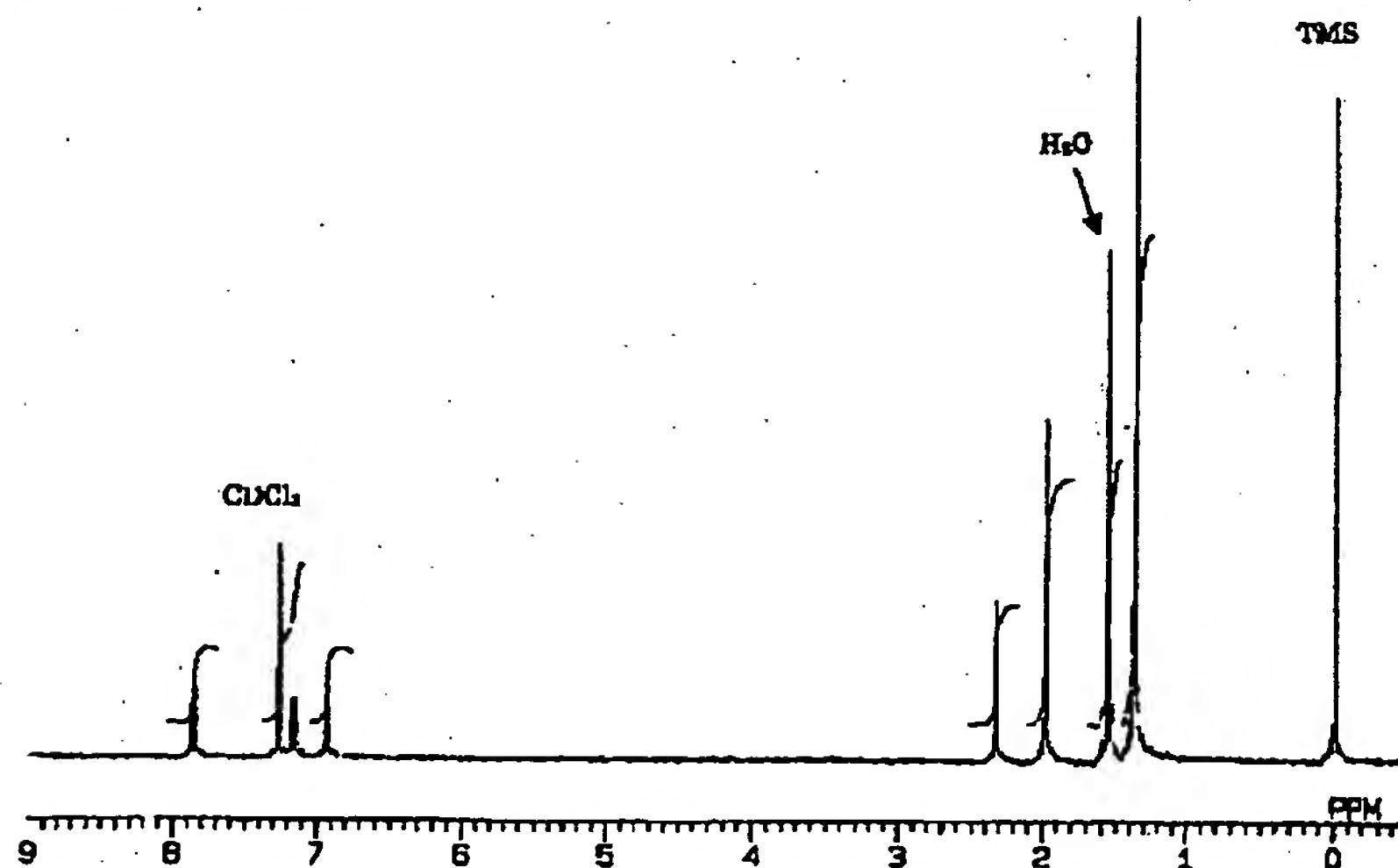


【図19】



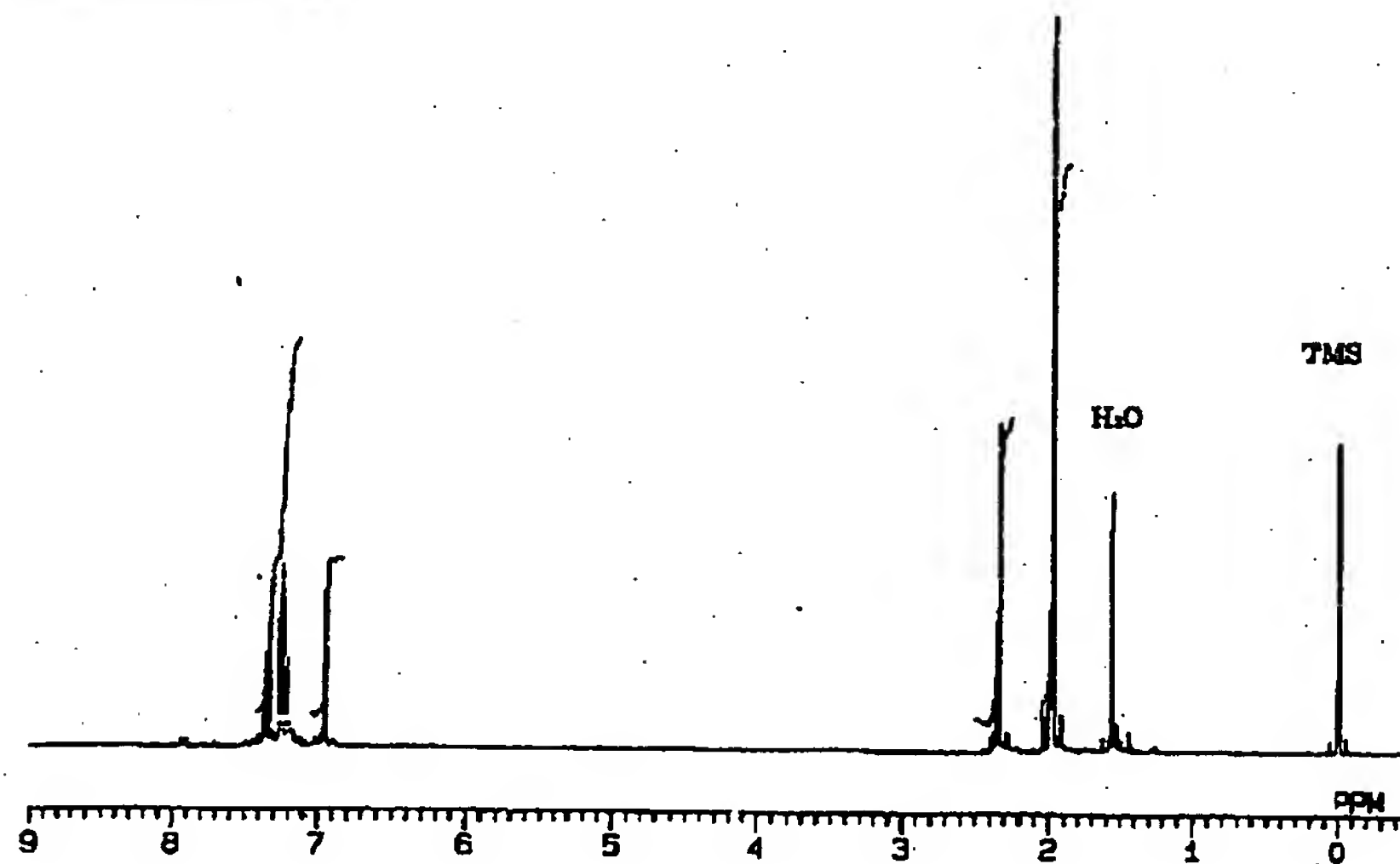
【図9】

合成中間体(9a)のNMRスペクトル



【図10】

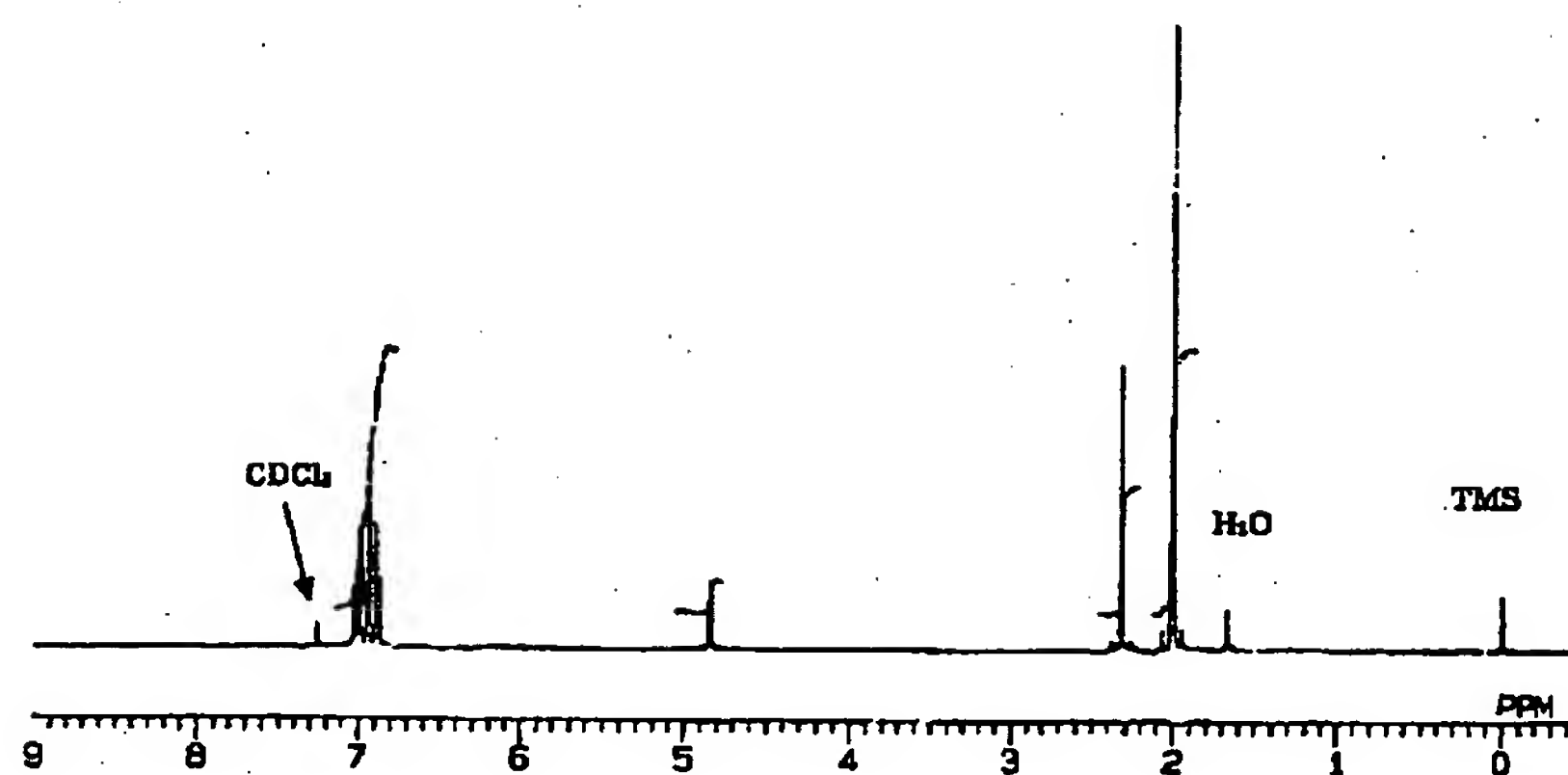
合成中間体(10a)のNMRスペクトル





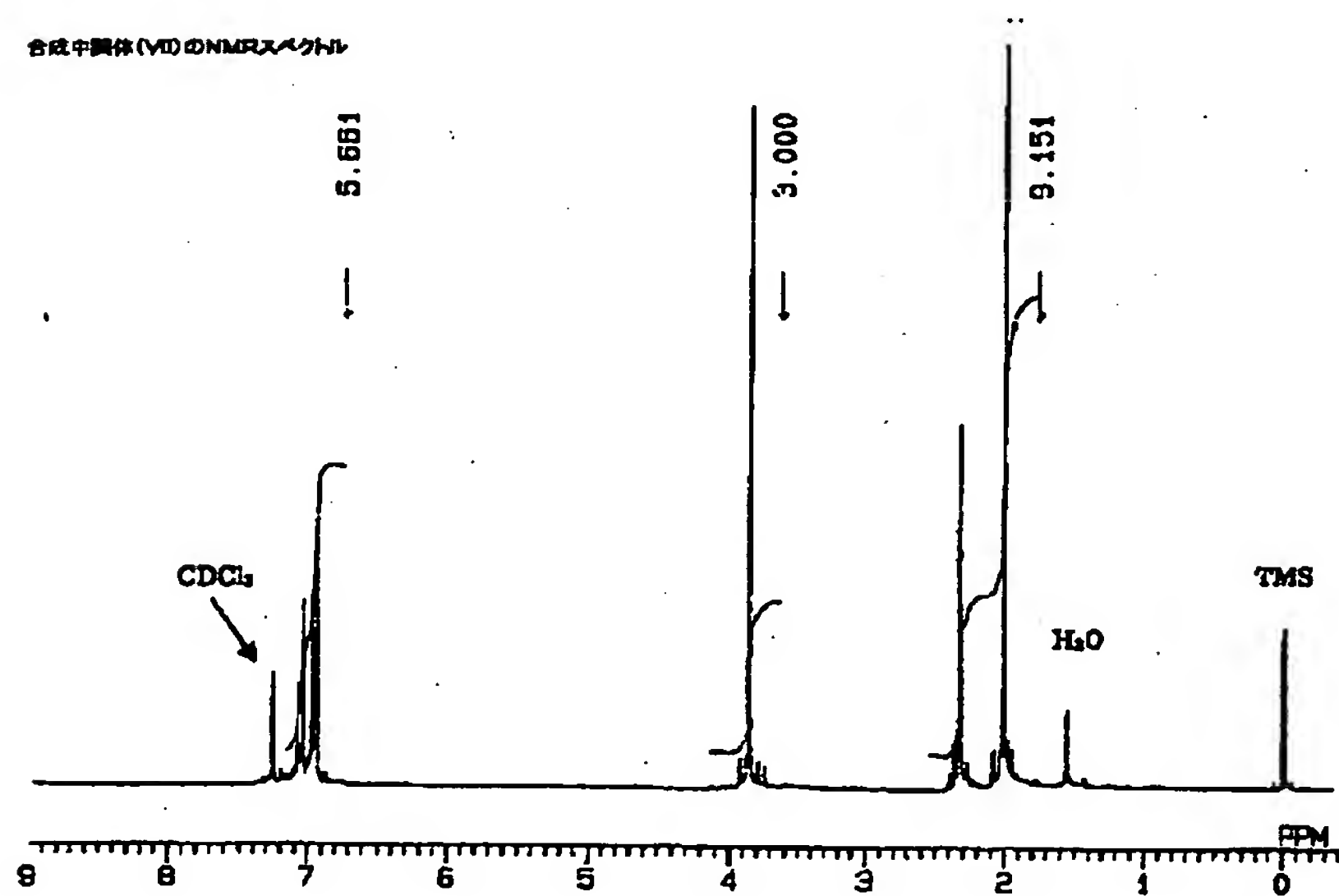
【図11】

合成中間体(VII)のNMRスペクトル

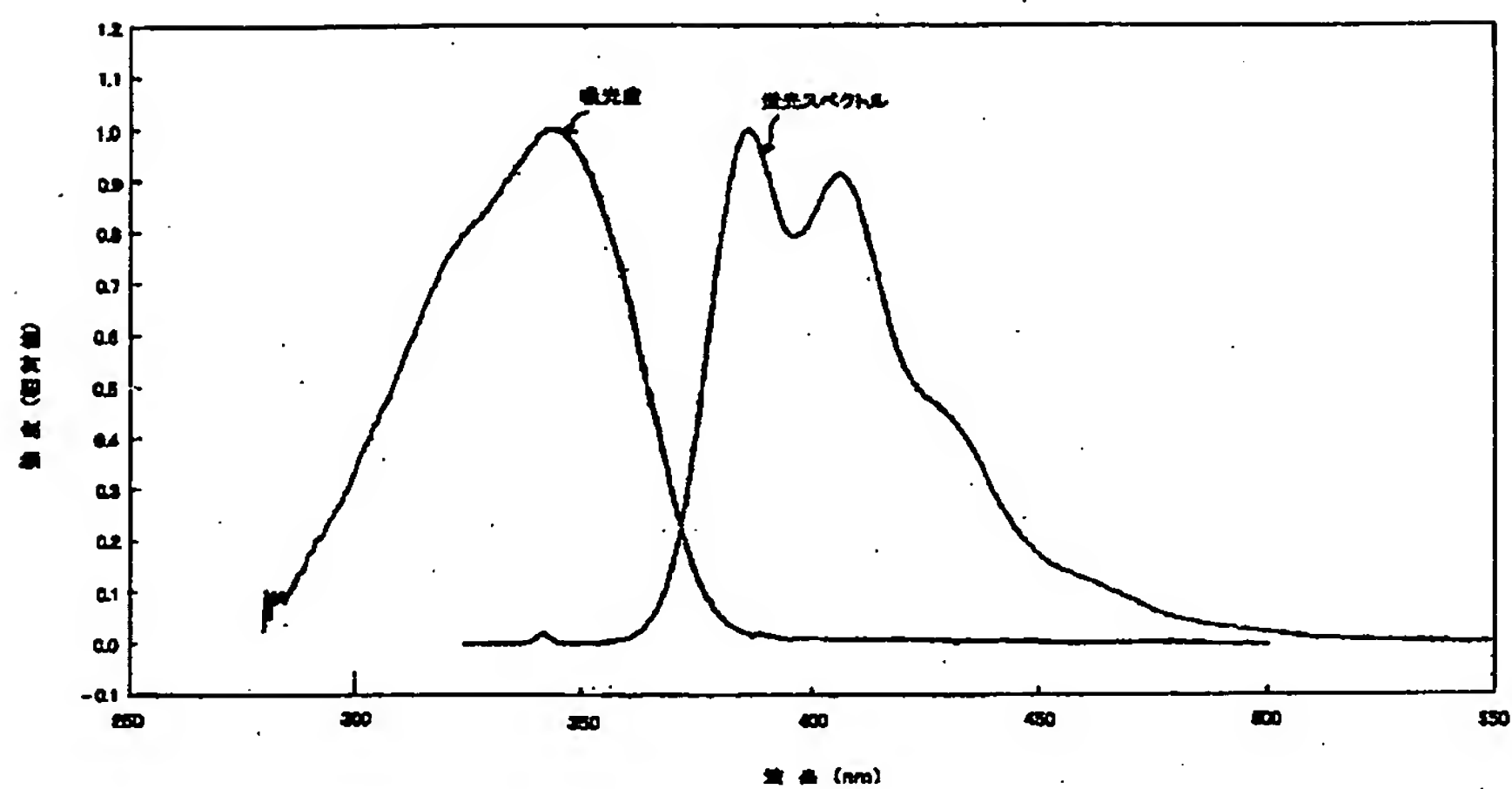


【図12】

合成中間体(VI)のNMRスペクトル

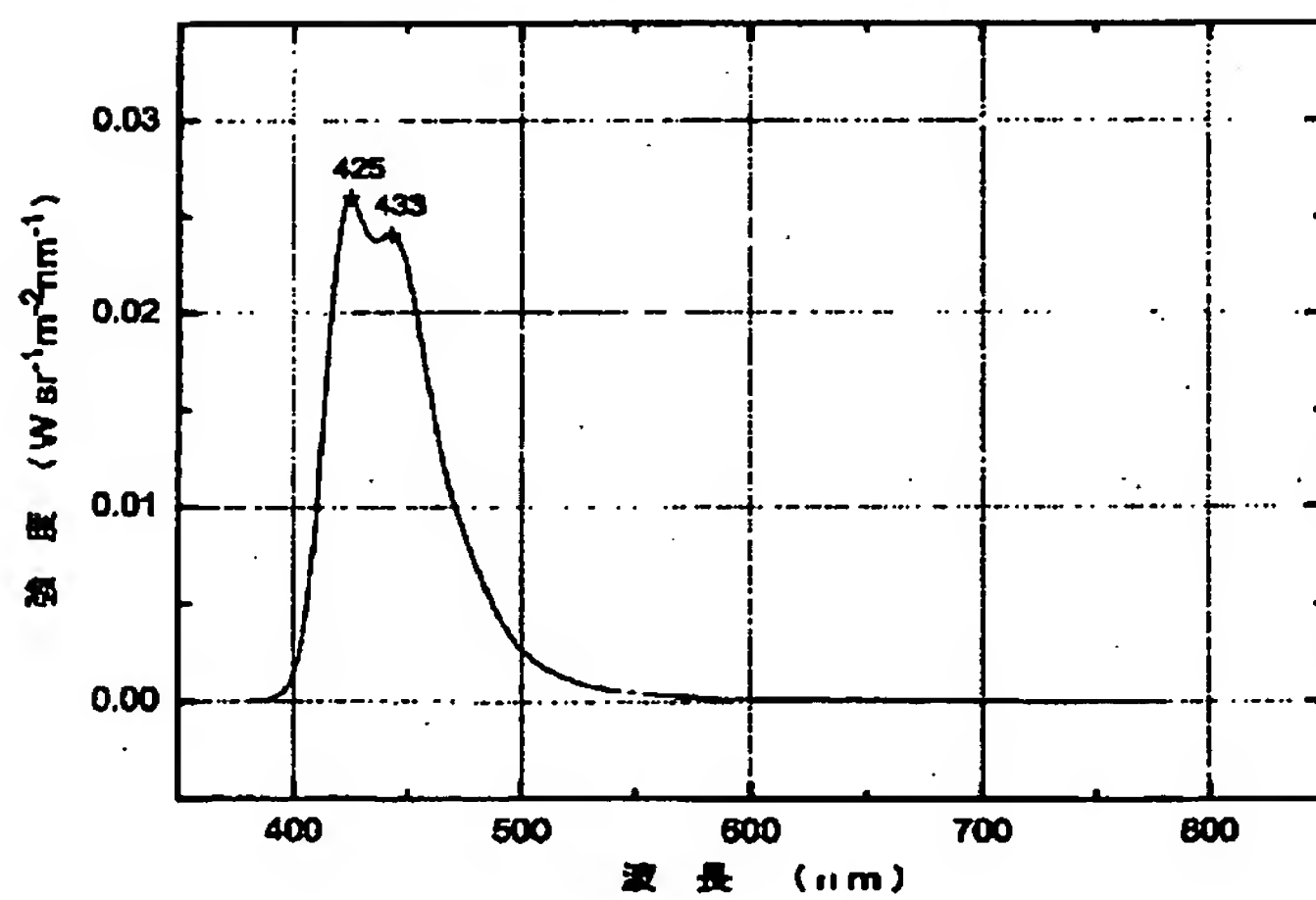


【図13】



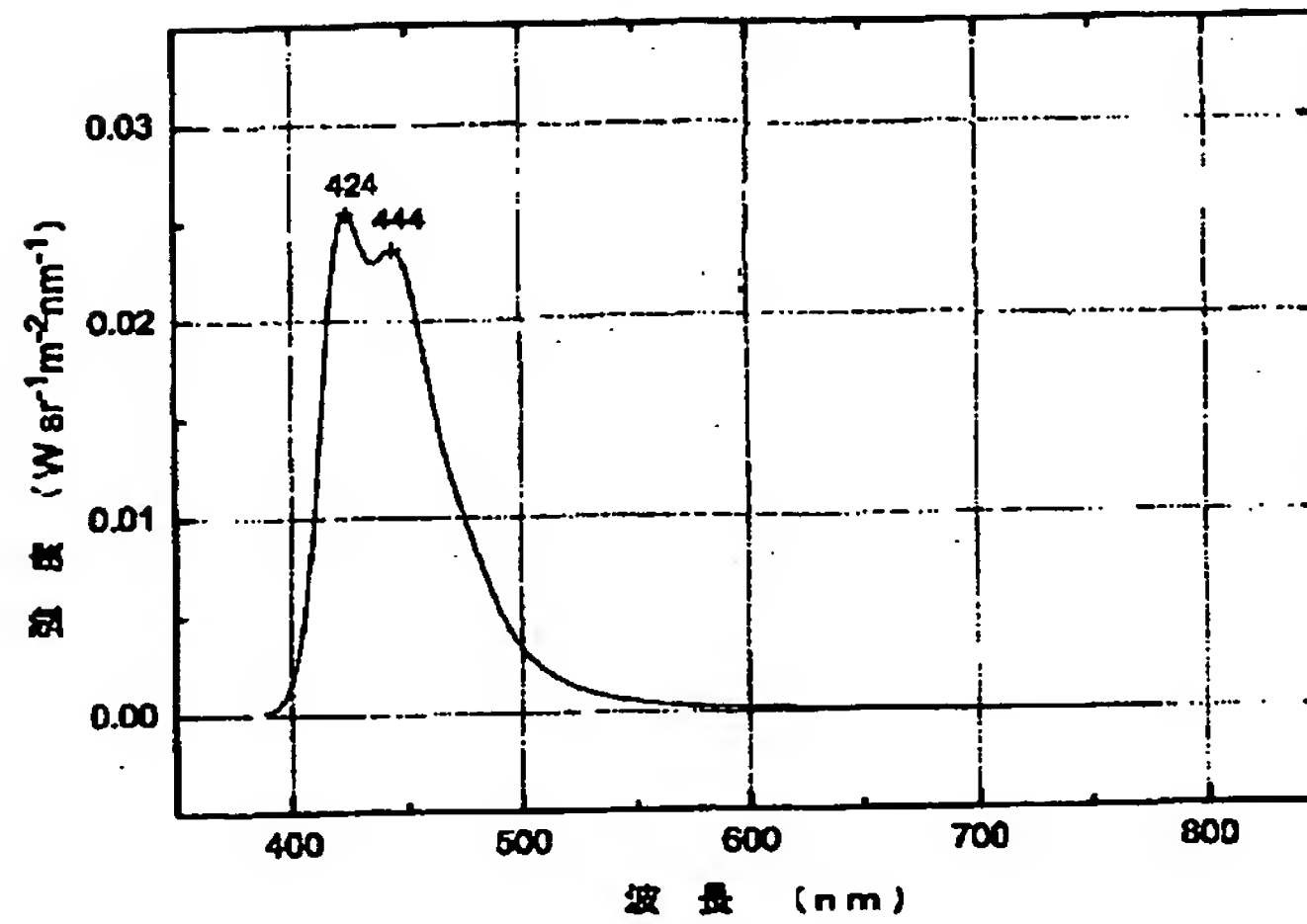
【図14】

実施例の有機電界発光素子の発光スペクトル



【図15】

比較例の有機電界発光素子の発光スペクトル



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
C 07 C 43/205		C 07 C 43/205	B
303/28		303/28	
309/65		309/65	
C 07 F 5/02		C 07 F 5/02	C
H 05 B 33/14		H 05 B 33/14	B
33/22		33/22	B
			D
// C 07 B 61/00	3 0 0	C 07 B 61/00	3 0 0
C 09 K 11/06	6 1 0	C 09 K 11/06	6 1 0

(72)発明者 市村 眞理  
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
 ー株式会社内

(72)発明者 高田 一範  
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
 ー株式会社内

(72)発明者 上野 慶子  
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
 ー株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 CA01 CB01  
 DA01 DB03 EB00  
 4H006 AA01 AA02 AB84 AB91 AC23  
 AC42 AC61 BA21 BA25 BA35  
 BA37 BA48 BB23 BE90 FC52  
 FE13 GP03  
 4H039 CA41 CA91 CD20 CD40 CD90  
 4H048 AA02 AC90 BA18 BA25 BA44  
 VA22 VA77